Untersuchung der symmetrischen p-Dialkyldioxychinone aus Fettsäureestern

Max Jetzer

Untersuchung der symmetrischen p-Dialkyldioxychinone aus Fettsäureestern

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

MAX JETZER

AUS LENGNAU (AARGAU) UND AUS BASEL.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

BASEL

BUCH- UND KUNSTDRUCKEREI FROESE & Co.

1910.

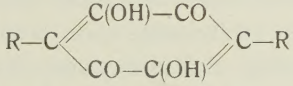
Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. Fr. Fichter und Dr. R. Nietzki.

Basel, den 20. Februar 1910.

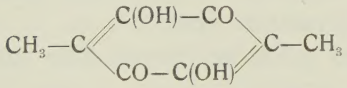
Prof. Dr. Aug. Hagenbach,
Dekan.

Einleitung.

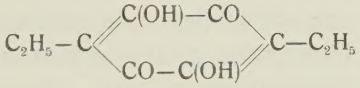
Bei der Synthese homologer Oxalessigester aus Oxalester und einbasischen Fettsäureestern hatten Fichter [1]) und Willmann die Beobachtung gemacht, dass jedesmal dann, wenn an Stelle von Natriumalkoholat das freie Metall als Kondensationsmittel Verwendung gefunden hatte, ein rotes, wohl krystallisiertes Nebenprodukt erhalten wurde. Die Aufklärung der Konstitution ergab für die roten, als Nebenprodukt auftretenden Körper die Formel von dialkylierten Dioxychinonen:



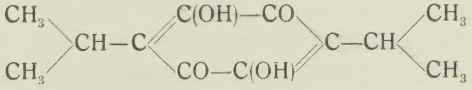
So lieferte die Kombination von Propionsäureester und Oxalester das Dimethyldioxychinon (I), von Buttersäureester und Oxalester das Diaethyldioxychinon (II), und von Isovaleriansäureester und Oxalester das Diisopropyldioxychinon. (III) [2])



I.



II.



III.

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 37,2384 (1904).

[2]) Cf. A. Willmann, Dissertation, Basel 1904.

Solche Ringschlüsse aus aliphatischen Komponenten wurden in der Folgezeit von E. Weiss[1]), H. Kappeler[2]) und H. Glaser[3]) einer eingehenden Untersuchung unterzogen. Die Frucht aller dieser Arbeiten war die Erkenntnis, dass:

1) Ausser den schon genannten Fettsäureestern auch Capronester, Phenylessigester und Hydrozimmtsäureester dialkylierte Dioxychinone liefern können;
2) Diese Kondensationsreaktionen prinzipiell verschieden sind von Oxalessigestersynthesen;
3) Aus solchen alkylsubstituierten Dioxychinonen durch Spaltung mit Alkali wohl charakterisierte Körper erhalten werden, nämlich dialkylierte Bernsteinsäuren.

Von diesen Tatsachen ausgehend versuchte Fichter[4]) den Mechanismus sowohl der Synthese als auch der Alkalispaltung von dialkylierten Dioxychinonen zu erklären. Aus dem Resultat seiner Untersuchung ging hervor, was auf dem gleichen Gebiete noch erforscht werden musste. Wünschenswert war es zu wissen, wie weit und mit welchem experimentellen Erfolg sich diese neue Synthese in der Reihe der Fettsäureester ausdehnen liesse. Sodann erschien auch die Theorie der Bildung der p-dialkylierten Dioxychinone noch nicht in jeder Beziehung genügend aufgeklärt.

Wenn dann im Laufe der Arbeit einerseits noch allerlei interessante Ausblicke auf Nebenfragen sich auftaten, andererseits aber nicht jedes Experiment den gewünschten positiven Erfolg hatte, so ergibt sich für meine Arbeit ganz von selbst der recht allgemein gehaltene Titel:
Untersuchung der symmetrischen p-Dialkyldioxychinone aus Fettsäureestern.

---

[1]) E. Weiss, Dissertation, Basel 1905.
[2]) H. Kappeler, Dissertation, Basel 1908.
[3]) H. Glaser, Dissertation, Basel 1908.
[4]) Fr. Fichter, Annalen d. Chemie 361, 363 (1908).

I. Versuche zur Bestimmung und zur Verbesserung der Ausbeute bei Synthesen dialkylierter Dioxychinone.

A. Zur Einführung in die Theorie (I.).

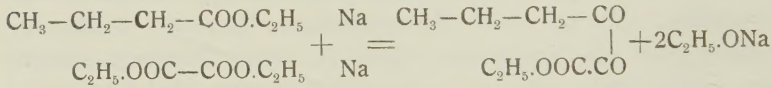
Bei den synthetischen Arbeiten über p-dialkylierte Dioxychinone war besonders ein Umstand allen Experimentatoren unangenehm aufgefallen: Die schlechte Ausbeute. Schon Willmann [1]) versuchte diesem Übelstand durch Variation in der Quantität der Agentien und in der Qualität des Lösungs- bezw. Verdünnungsmittels abzuhelfen. Zur Darstellung des p-Diaethyldioxychinon empfahl er die Verwendung von 1 Grammolekel Buttersäureester, 1 Grammolekel Oxalester und ca. 2—3 Grammatomen Natrium in absolutem Aether als Verdünnungsmittel. Diese Methode lieferte im besten Falle etwa 6 g Dioxychinon pro Mol Oxalester. Dabei kommt aber ganz besonders das Umständliche und Unrationelle bei der Verwendung von Aether in Betracht. Dieses Lösungsmittel gestattet nämlich wegen des niedern Siedepunktes nur in Portionen von $^1/_{10}$ Mol zu arbeiten; dass man hundert einzelne Synthesen durchführen muss, um etwa 50—60 g Ausgangsmaterial zu erhalten, das vereinfacht das Arbeiten mit den Dialkyldioxychinonen auch nicht. Vor allem war es also mein Bestreben, dem erwähnten Übelstand durch Gebrauch anderer Verdünnungsmedien, wie Benzol und Toluol, abzuhelfen. Natürlich musste ich darauf achten, ob das Arbeiten in grösseren Portionen als $^1/_{10}$ Mol die Ausbeute nicht beeinträchtigte. Aber noch in anderer Weise versuchte ich Verbesserungen bei der Dioxychinonsynthese anzubringen. Nach Willmanns [2]) Er-

[1]) Willmann, Dissertation, Basel 1904.

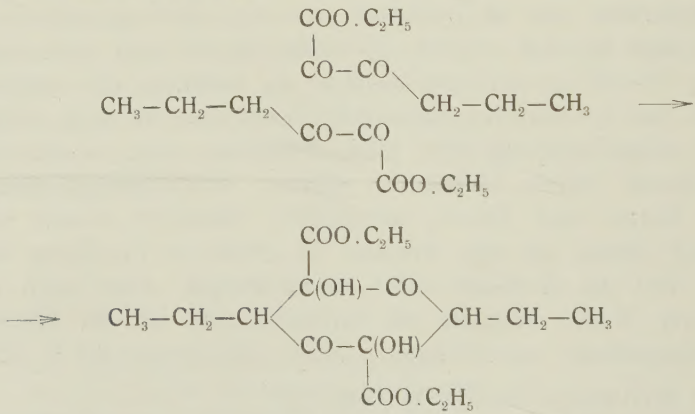
[2]) Willmann, loc. cit.; Cf. Fr. Fichter, Annalen der Chemie 361,384 (1908)

fahrung ergab der Buttersäureaethylester bessere Ausbeute als der Propionsäureaethylester. Nun war es nicht unwahrscheinlich, dass, wenn bei Anwendung verschiedener Fettsäureester des gleichen Alkohols die Synthese mit wechselndem Erfolge durchgeführt werden kann, ebenfalls durch Arbeiten mit Estern der gleichen Säure aber verschiedener Alkohole auch variierende Resultate erhalten werden können. Als weitere Möglichkeit war noch der Fall gegeben, wo Oxalsäure und Fettsäure nicht mit den gleichen Alkoholen verestert sind. Fichter[1]) hat beim Erklären des Mechanismus der Synthese von p-Dialkyldioxychinonen gezeigt, dass analog der Claisen'schen Reaktion zwischen Isobuttersäureester und Natrium, wahrscheinlich der Dioxychinonbildung folgende chemische Vorgänge vorausgehen:

Natriummetall reagiert mit dem Gemisch von Oxalester und Fettsäureester, z. B. Buttersäureester in erster Linie unter Bildung eines α-β-Diketonesters.

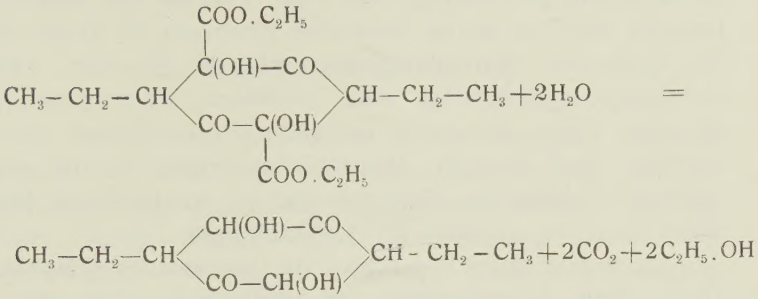


Dieser α-β-Diketonester kondensiert sich unter Ringschlussbildung weiter zu einem Körper von voraussichtlich der Zusammensetzung:



[1]) Fichter, loc. cit. pag. 366 u. ff.

Daraus entsteht endlich unter Abspaltung von Kohlendioxyd und Alkohol ein Hydroderivat des Dioxychinons:



Da aber dieses hypothetische Hydroderivat nicht zu fassen war, und wahrscheinlich schon der Luftsauerstoff zur Oxydation zum Dioxychinon genügte, so war es doch nicht sicher, ob nicht durch Anwendung schwacher Oxydationsmittel die Ausbeute an Endprodukt gesteigert werden konnte. Da der zur Synthese verwendete Oxalester wegen seiner Reduzierbarkeit z. B. zu Glyoxylester als Oxydationsmittel zu reagieren wohl befähigt ist, so genügte unter Umständen zur Steigerung der Ausbeute eine Vermehrung dieses Agens. Es wurden aber doch auch noch Oxydationsversuche mit Ferricyankalium angestellt, das in alkalischer Lösung allein in Betracht kommen konnte. Ein wesentlicher Punkt war bei den Dioxychinonsynthesen stets auch die Reaktionsdauer[1]). Gewöhnlich wurden die mit Aether verdünnten Gemische von Natrium, Oxalester und Fettsäureester zur Bändigung der anfangs sehr heftigen Reaktion so gut gekühlt, bis Ruhe nach dem Sturm eintrat; dann wurde das Reaktionsprodukt sich selbst überlassen, bis sämtliches Alkalimetall aufgezehrt war. Durch Anwendung höher siedender Lösungsmittel konnte ich die Reaktionswärme so hoch sich steigern lassen bis das angewandte siedende Benzol oder Toluol aus der hohen Steigröhre des Reaktionsgefässes zu entweichen begann. In dem Augenblick gerade kühlte ich mit kaltem

[1]) Cf. Fr. Fichter u. A. Willmann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 37,2385 (1904).

Wasser gut ab. Hernach konnte ich das Gemisch ohne Gefahr fertig reagieren lassen, ohne befürchten zu müssen, dass die erste heftige Wallung von einer Periode der Reaktionslosigkeit abgelöst werde. Während Synthesen in Aether dem Experimentator Wartefristen von acht bis vierzehn Tagen auferlegten, gestattete mir mein Verfahren, schon nach zwei bis drei Tagen das fertig gebildete Produkt weiter aufzuarbeiten. Nach einigem Ausprobieren gelang es mir, diese Synthese ringförmiger Dioxychinone aus aliphatischen Komponenten in ca. 10 Minuten durchzuführen.

Ich werde dieses Experiment am Schluss des praktischen Teiles dieser Untersuchung als Vorlesungsversuch gedacht genau beschreiben.[1])

[1]) Cf. Fr. Fichter u. M. Jetzer, Annalen d. Chemie 361,384 (1908).

B. Experimenteller Teil (I).

Zur Bestimmung der Ausbeute jeder einzelnen Synthese wurde so verfahren, dass nach beendeter Reaktion das mit verdünnter Säure ausgefällte Dioxychinon jeweilen mit der gleichen Menge Alkohol (10 cm^3) behandelt wurde, um die anhaftende Schmiere zu entfernen. Nach dem Absaugen der Waschflüssigkeit wurde die exsiccatortrockene Substanz gewogen. Da nun bei dieser Reinigungsmethode einerseits die Nebenprodukte unvollständig vom Dioxychinon getrennt werden können, andererseits stets etwas vom Hauptprodukt durch den Alkohol der Wägung entzogen wird, so wollen die weiter unten angeführten Resultate nicht als absolute Ausbeutebestimmungen gelten; sondern ihr Wert liegt darin, dass sie bei sehr verschiedener Durchführung der Synthese, relativ aufgefasst vergleichbare Zahlen liefern.

Bei den folgenden Versuchen ging ich jedesmal, wenn nichts besonderes bemerkt ist, von ½ Grammolekel Oxalester, ½ Grammolekel Fettsäureester und 1 Grammatom Natrium aus. Das mit einer Presse in feinen Draht gezogene Metall wurde ausserdem noch ganz klein geschnitten; zu dem im Lösungsmittel sich befindenden Natrium wurde die Estermischung zugegeben.

1. Modification des Verdünnung- bezw. Lösungsmittels.

Beispiel: Diaethyldioxychinon aus Oxalsäurediaethylester und Buttersäureester.

Ansatz der Synthese:	Lösungsmittel:	Ausbeute:
a. 5 Portionen von je $^1/_{10}$ Mol	5×100 cm^3 Aether	1,9 g
b. 1 Portion von $^1/_2$ Mol	300 cm^3 Benzol	2,6 g
c. 1 Portion von $^1/_2$ Mol	300 cm^3 Toluol	2,5 g
d. 10 Portionen von je $^1/_{20}$ Mol	10×50 cm^3 Benzol	2,5 g

Diskussion der Resultate:

Die Natur der Lösungsmittel ist ohne grossen Einfluss auf die Ausbeute. Auf alle Fälle ist es praktischer und ökonomischer in grösseren Portionen zu arbeiten, und es empfiehlt sich daher, an Stelle von Aether das höher siedende Benzol anzuwenden.

2. Synthesen mit den Estern verschiedener Alkohole.

I. Beispiel: Diaethyldioxychinon aus Methyl-, Aethyl- und Isoamylestern der Oxalsäure und der Buttersäure. Bei jeder Synthese finden die gleichnamigen Ester beider Säuren Verwendung. Das Verdünnungsmittel ist Aether, der Ansatz 5 Portionen von je $^1/_{10}$ Mol.

Ester-Komponenten:	Ausbeute:
a. Buttersäuremethyl- u. Oxalsäuredimethylester	3,4 g
b. Buttersäureaethyl- u. Oxalsäurediaethylester	1,9 g
c. Buttersäureisoamyl- u. Oxalsäurediisoamylester	1,0 g

II. Beispiel: Diisopropyldioxychinon aus den Methyl- und Aethylestern der Isovaleriansäure und der Oxalsäure. Ester verschiedener Alkohole wurden bei Gegenwart von Benzol als Lösungsmittel zu einer Synthese kombiniert. Der Ansatz erfolgte in einer Portion von $5 \times {}^1/_{10}$ Mol.

Ester-Komponenten:	Ausbeute:
a. Isovaleriansäuremethyl- u. Oxalsäuredimethylester	2,7 g
b. Isovaleriansäuremethyl- u. Oxalsäurediaethylester	5,1 g
c. Isovaleriansäureaethyl- u. Oxalsäurediaethylester	4,0 g
d. Isovaleriansäureaethyl- u. Oxalsäuredimethylester	1,8 g

Diskussion der Resultate:

Ein Überblick über die erhaltenen Zahlen lehrt uns, dass ganz allgemein der Isovaleriansäureester bessere Ausbeuten liefert als der Buttersäureester. Eine ähnliche Beobachtung hatte auch Willmann [1]) bei der Darstellung des Diaethyldioxychinon gemacht. Bei diesem Körper lagen nämlich die Verhältnisse schon ganz bedeutend besser

[1]) Willmann, loc. cit.

wie beim Dimethyldioxychinon, das aus der Synthese von Oxalester mit Propionester erhalten wird. Mit steigendem Molekulargewicht der angewandten Fettsäure scheint also die Reaktion günstiger zu verlaufen. Ich werde später noch zeigen, dass diese Beobachtung bei den höheren Homologen des Diisopropyldioxychinons nicht mehr zutrifft. Hingegen ist durch obige Versuche das eine sicher bewiesen, dass die Synthese bessere Ausbeuten liefert mit Fettsäuremethylester als mit Aethylester; dieser wiederum gibt bessere Resultate wie der Isoamylester, d. h. die Reaktion verläuft mit steigendem Molekulargewicht des Fettsäureesteralkohols weniger gut. Evident ist auch der ungünstige Einfluss des Oxalsäuredimethylesters. Im allerbesten Falle, bei der Kombination von Oxalsäurediaethylester mit Isovaleriansäuremethylester steigt die Ausbeute bei 5,1 g Dioxychinon aus ½ Grammolekel bis über 9% der Theorie.

3. Versuche mit Zusatz von Oxydationsmitteln.

a. Oxydation durch Vermehrung der Oxalesterquantität.

Beispiel: Diisopropyldioxychinon aus Isovaleriansäureaethylester und Oxalsäurediaethylester.

	Fettsäureester:	Oxalester:	Natrium:	Ausbeute:
a.	$^2/_{10}$ Mol = 30 cm³	2×$^2/_{10}$ Mol = 54 cm³	$^4/_{10}$ Grammatome	0,25 g
b.	$^2/_{10}$ Mol = 30 cm³	3×$^2/_{10}$ Mol = 81 cm³	$^4/_{10}$ Grammatome	0,10 g
c.	$^2/_{10}$ Mol = 30 cm³	4×$^2/_{10}$ Mol = 108 cm³	$^4/_{10}$ Grammatome	0,05 g

b. Oxydation durch Zusatz von Ferricyankalium.

Die Reaktion zwischen ½ Mol Isovaleriansäureester und ½ Mol Oxalester in 300 cm³ Benzol bei Gegenwart von 1 Grammatom Natrium wurde nach gewohnter Art durchgeführt. Bei der Aufarbeitung der wässrig-alkalischen Lösung wurde die Flüssigkeit in zwei gleiche Teile geteilt. Die eine Hälfte wurde mit Salzsäure zersetzt, das Dioxychinon abgesogen, und das Filtrat mit überschüssigem Ferrichlorid behandelt. Die Gesamtausbeute an Dioxychinon wurde durch Oxydation des Filtrates mit Ferrichlorid nicht erhöht. Die andere Hälfte der alkalischen Lösung wurde mit Ferricyan-

kalium nicht im Überschuss versetzt, und nach mehrtägigem Stehen angesäuert. Dabei fiel überhaupt kein Dioxychinon aus, sondern nur sehr wenig harzige Schmiere.

Diskussion der Resultate:

Die Versuche zur Oxydation des vermeintlichen Hydroderivates mit überschüssigem Oxalester hatten den Erfolg, dass die Ausbeute etwa proportional mit der Vermehrung der Oxalesterquantität sank. Auch Oxydantia wie Ferrichlorid und Ferricyankalium versagten.

---

4. Die Synthese der p-Dialkyldioxychinone als Vorlesungsversuch.

In einem 500 cm³ fassenden Erlenmeyerkolben aus Jenenserglas werden knapp 4 g Natrium in Form des fein zerschnittenen dünnen Drahtes mit circa 80 cm³ reinem Toluol übergossen und auf dem Wasserbade angewärmt. Es wurden nur 4 g Natrium statt der berechneten 4,6 g angewendet, um das Verzehren der letzten Reste des Metalles in kurzer Zeit zu erreichen. In den heissen Kolben gibt man eine Mischung von 14,6 g Oxalsäurediaethylester und 13 g Isovaleriansäureaethylester, und lässt nun die Reaktion unter Umschütteln und ohne Kühlung heftig vor sich gehen, bis schliesslich Toluoldämpfe aus dem Kolbenhalse heraussieden, während sich die Flüssigkeit gelb bis braun färbt. Nach fünf bis sieben Minuten ist in der Regel alles Natrium aufgezehrt; man kühlt nun rasch ab, versetzt mit 100 cm³ Wasser, trennt im Scheidetrichter und säuert die abgelassene wässrige Lösung mit verdünnter Schwefelsäure an. Man erhält eine Fällung von rotem Diisopropyldioxychinon, das, durch ölige Produkte etwas verunreinigt, als mehr oder weniger zusammenhängende Schicht sich auf der Oberfläche sammelt. Die Reaktion verläuft nur gut, wenn das Natrium frisch gepresst und vollkommen blank zur Synthese verwendet wird.[1])

[1]) Cf. Fr. Fichter, Archives d. sciences physiques et naturelles, Genève. 113,[4] T. 26: 345 (1908). Expérience de cours sur la formation des p-dialcoyl-dioxyquinones.

C. Zusammenfassung der Resultate des I. Teiles.

Die Synthese der p-Dialkyldioxychinone wird zur Darstellung im Grossen am besten ausgeführt in Portionen von je ½ Mol Ester in Benzol als Lösungsmittel. Von den Fettsäureestern liefern die mit höherem Säure-Molekulargewicht bessere Ausbeuten als die mit niedrigem; umgekehrt liefert der Methylester etwas mehr Dioxychinon als der Aethylester, dieser aber bedeutend mehr als der Isoamylester. Beim Oxalester kommt nur der Diaethylester in Betracht. Durch Oxydationsmittel lässt sich der Verlauf der Synthese nicht günstiger gestalten. Die Bildung der ringförmigen p-Dialkyldioxychinone kann durch genaues Einhalten meiner Vorschriften als Vorlesungsexperiment demonstriert werden.

II. Synthesen neuer p-Dialkyldioxychinone.

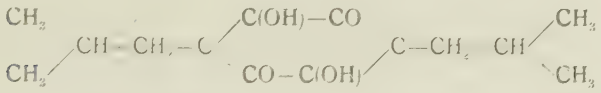
A. Zur Einführung in die Theorie (II).

Als erster hat Goldhaber[1]) bei der Darstellung des Aethyloxalessigesters nach der Methode von Wislicenus, aus Oxalester, Buttersäureester und Natrium in aetherischer Lösung, ein regelmässig bei der Synthese auftretendes, in roten Blättchen krystallisierendes Nebenprodukt erhalten. Einen ähnlichen Körper hatte ohne Zweifel auch Arnold[2]) bei der Darstellung des Methyloxalesters aus Oxalester und Propionsäureester bei Gegenwart von Natriummetall in den Händen gehabt. In der Folgezeit sind dann von Willmann[3]) und Weiss[4]) dialkylierte Dioxychinone neu dargestellt und eingehend studiert worden. Da aus den p-Dialkyldioxychinonen durch Reduktion und Acetylierung direkt Tetraoxybenzolderivate erhalten werden können, so wird man vielleicht von dieser neuen Dioxychinonsynthese bei der Darstellung von Benzolderivaten mit langen alipatischen Seitenketten gelegentlich Gebrauch machen können, wenn die bekannten Synthesen zur Gewinnung höherer Homologen des Benzols versagen dürften. Es galt, nach den Arbeiten von Willmann und Weiss, festzustellen, wie weit in der Reihe der einbasischen, gesättigten Fettsäureester sich die Dioxychinonsynthese durchführen lässt. Durch Kombination von Oxalester mit käuflichem Isocapronester erhielt ich ein p-Diisobutyldioxychinon, (I), aus Oxalester und n-Heptylester ein p-Di-n-pentyl-dioxychinon (II), aus Oxalester und Caprylester ein p-Di-n-hexyldioxychinon

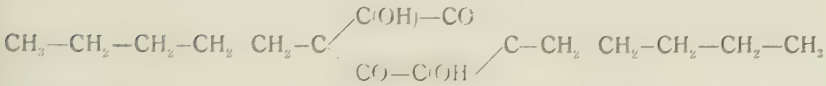
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 37,2384 (1904). Dissertation, Basel 1902.
[2]) Dissertation, Würzburg (1888).
[3]) u. [4]) loc. cit.

(III), aus Oxalester und Pelargonester (n-Nonylester) ein p-Di-n-heptyldioxychinon (IV), aus Oxalester und Caprinester ein p-Di-n-octyldioxychinon (V).[1])

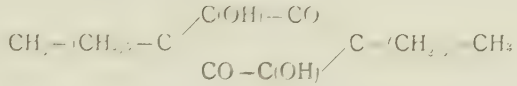
I.



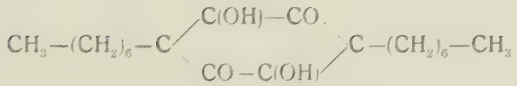
II.



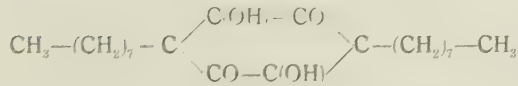
III.



IV.



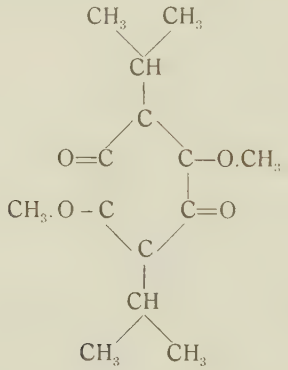
V.



Am äusserst trägen Reaktionsverlauf bei der Synthese des p-Di-n-octyldioxychinon zeigte es sich ziemlich deutlich, dass die höhern homologen Ester kaum zur Dioxychinonbildung dürften befähigt sein. In der Tat bestätigten Versuche mit Laurinester bezw. Palmitinester und Oxalester diese Annahme. Besonders möchte ich die Aufmerksamkeit darauf lenken, dass die Reaktion mit steigendem Molekulargewicht des Fettsäureesters vom Dibutyldioxychinon an

[1]) Cf. Chemikerzeitung: XXXIII. 1259. (1909).

immer schlechtere Ausbeuten liefert. Infolge dessen konnte ich nur da, wo es mir das meistens sehr kostspielige und schwer zu beschaffende Dioxychinon erlaubte, einige Derivate herstellen. Zur besseren Charakterisierung der p-Dialkyldioxychinone schien mir die Darstellung der leicht erhältlichen Diacetylderivate sehr zu dienen. Wo das zur Verfügung stehende Material knapp war, begnügte ich mich mit Analyse und Schmelzpunkt des Dioxychinons. Vom leichter zugänglichen Diisopropyldioxychinon stellte ich aus Silbersalz und Jodmethyl einen Aether dar:



Versuche zur Gewinnung eines Halogenderivates der Dioxychinone lieferten kein befriedigendes Resultat.

Ebenso konnte ich die Beobachtungen von Fichter und Willmann betreffend die Reaktionslosigkeit der Dioxychinone gegen Hydroxylamin und Phenylhydrazin bestätigen. Die Reaktionen der niederen Homologen sind schon von Goldhaber, Willmann und Weiss ausführlich beschrieben.[1]) Die Dioxychinone lösen sich in Alkalilauge mit violetter Farbe; ebenso, nur weniger leicht, eventuell erst beim Erwärmen in Natriumcarbonat, Ammoniak, Ammoncarbonat, Natriumacetat. Beim Ansäuern der alkalischen Lösungen fällt das unveränderte Produkt wieder aus. In konzentrierter Schwefelsäure erfolgt die Lösung schon in der Kälte mit dunkelblauer Farbe. Dagegen löst sich das

[1]) loc. cit.

Di-n-hexyldioxychinon braunrot in Schwefelsäure, das Di-n-heptyldioxychinon schwachrötlich in Natronlauge. Durch eine vergleichende Untersuchung zwischen Chloranilsäure und p-Dialkyldioxychinon konnte ich feststellen, dass zwischen diesen beiden Körpern viel grössere Ähnlichkeit herrscht, als zwischen Dialkyldioxychinon und dem nicht substituierten Dioxychinon. Bei der Beschreibung der Darstellung des p-Diisopropyldioxychinonaethers und bei dem Kapitel über die Spaltung der dialkylierten Dioxychinone werde ich nochmals auf diesen Punkt zurückkommen. Ich möchte, bevor ich zum praktischen Teile dieses Kapitels übergehe, zur bessern Übersicht noch eine Tabelle der bis jetzt synthetisch dargestellten p-Dialkyldioxychinone und deren Acetylderivate folgen lassen.

Componenten Oxalester und:	Produkt:	Smp.	Diacetyl derivat Smp.	Beschrieben von:
Propionsäureester	p-Dimethyldioxychinon	245°	146,5°	Willmann
Buttersäureester	p-Diaethyldioxychinon	217°—218°	130°	„
Isovalerianester	p-Diisopropyldioxychinon	154°	137,5°	„
n-Capronester	p-Di-n-butyldioxychinon	175°	60°	Weiss
Isocapronester	p-Di-isobutyldioxychinon	207°	113,5°	Jetzer
n-Heptylester	p-Di-n-pentyldioxychinon	164°	74°	„
n-Caprylester	p-Di-n-hexyldioxychinon	154°	68°	„
n-Nonylester	p-Di-n-heptyldioxychinon	145°	77,5°	„
n-Caprinester	p-Di-n-octyldioxychinon	141°	—	„
Phenylessigester	p-Diphenyldioxychinon	ca. 280°	—	Weiss
Hydrozimmtester	p-Dibenzyldioxychinon	225°	182°	Weiss

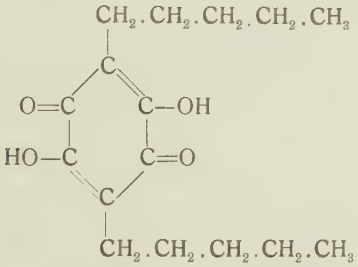
B. Experimenteller Teil (II).

1. p-Di-n-pentyldioxychinon.

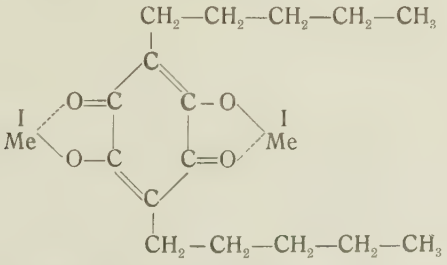
Zu 1 Grammatom Natrium, das sich, aufs feinste gepresst und klein geschnitten, in einem Erlenmeyerkolben von ca. 1 Liter Inhalt mit 300 cm^3 reinem thiophenfreiem Benzol überdeckt befindet, wird ein Gemisch von ½ Mol Heptylsäureaethylester und ½ Mol Oxalsäurediaethylester auf einmal zugegeben. Nach kurzer Zeit wird das Natrium lebhaft angegriffen, und die Reaktion nimmt an Heftigkeit zu, bis das heisse Benzol zur Steigröhre des Kolbens herausiedet. In dem Augenblick wird das erhitzte Glasgefäss vorsichtig mit einem in kaltes Wasser getauchten Lappen bedeckt. Sofort lässt die stürmische Reaktion etwas nach, und man kann jetzt ohne alle Gefahr den Erlenmeyerkolben in eine Schale voll Eiswasser stellen. Auf diese Weise lässt sich völlig gefahrlos abkühlen; denn bei den mehr als 200 Synthesen, die ich also ausgeführt habe, ist mir auch ohne Verwendung von Jenenser Geräten niemals ein Glasgefäss gesprungen. Nach etwa drei Tagen, wenn sich kein metallisches Natrium mehr vorfindet, wird die Reaktionsmasse mit überschüssigem Wasser übergossen, im Scheidetrichter tüchtig umgeschüttelt, und bis zur völligen Trennung von Benzol und Wasser sich selbst überlassen. Die dunkelbraune alkalische Lösung wird abgelassen, und das Benzol mit Wasser bis fast zur Entfärbung ausgeschüttelt. Um die Reste vom Lösungsmittel aus der wässrigen Reaktionsflüssigkeit zu entfernen, wird die ganze Masse in einer grossen flachen Porzellanschale auf dem Wasserbade unter Umrühren erwärmt.

Nach dem Erkalten wird mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure angesäuert und so das fertige Produkt in roten Flocken neben mehr oder weniger Schmiere ausgefällt. Dabei tritt regelmässig ein unangenehmer, aber für diese Dioxychinone äusserst charakteristischer Geruch auf.

Das Abfiltrieren des hie und da noch flüssigen, meistens sehr schmierigen roten Körpers von der wässrig-sauren Lösung macht oft Schwierigkeiten. Die Erfahrung hat mich gelehrt, dass durch mehrtägiges Stehenlassen die Reaktionsmasse festere Beschaffenheit erhält. Das mit der Pumpe gut abgesogene Dioxychinon wird zur Reinigung mit etwas Alkohol erwärmt. Beim Erkalten krystallisiert in schönen roten Blättchen das p-Di-n-pentyldioxychinon aus.



Die schmierige Mutterlauge gibt beim Einengen noch ein wenig krystallisierte Substanz. Nach dem Umkrystallisieren aus Benzol, Alkohol oder Eisessig zeigt der analysenreine Körper den Schmelzpunkt 164°. Die Verbindung löst sich schon in der Kälte in konz. Schwefelsäure mit rein blauer Farbe, in Natronlauge mit violettroter Farbe auf. Da das Di-n-pentyldioxychinon Chrom- und Eisenbeize dunkeloliv anfärbt, und da Beizenfarbstoffe diese Eigenschaft nach der Theorie von W e r n e r [1]) der Bildung sogenannter innerer Komplexsalze verdanken, dürfen wir die Formel der neuen Substanz auch noch so zeichnen:



[1]) Archives d. sciences physiques et naturelles, 113[4] T. 25,391 (1908).

Analysen:

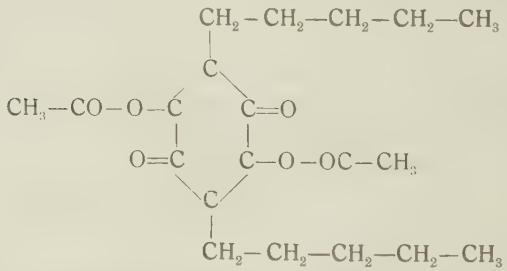
I. 0,1281 g Substanz gaben 0,1000 g H_2O und 0,3209 g CO_2
II. 0,1677 g Substanz gaben 0,1315 g H_2O und 0,4202 g CO_2

Berechnet für $C_{16}H_{24}O_4$:	Gefunden:	
C = 68,52	I. C = 68,32	II. C = 68,34
H = 8,63	H = 8,73	H = 8,77

Bei den bis jetzt dargestellten Homologen mussten Weiss und Willmann wegen der grossen Flüchtigkeit der betreffenden Dioxychinone den Schmelzpunkt im beidseitig geschlossenen Glasröhrchen bestimmen. Beim p-Di-n-pentyldioxychinon und den höheren Homologen wurde diese Flüchtigkeit nicht mehr beobachtet, d. h. der Schmelzpunkt wurde im offenen Röhrchen bestimmt. Auch bei der Verbrennung der Substanz zeigten sich keinerlei Schwierigkeiten, wie dies z. B. Willmann bei den niedern Homologen wegen ihrer allzugrossen Flüchtigkeit konstatieren konnte. [1]

---

2. p-Di-n-pentyldioxychinondiacetat.



1 g p-Di-n-pentyldioxychinon wird in einer Reibschale mit 1—2 g entwässertem Natriumacetat fein gepulvert, und die Mischung in einem Kölbchen mit etwa 15 cm³ Essigsäureanhydrid übergossen und solange erhitzt, bis die an-

[1]) Cf. Willmann und Weiss loc. cit.

fangs violett-rote, dann gelbe Farbe sich nicht mehr aufhellt. Das Erhitzen dauert etwa 10 Minuten; wird der richtige Moment zum Ausfällen verpasst, so drückt weiteres Erwärmen die Ausbeute des Endproduktes herab. Nach dem Abkühlen der gelblichen Lösung wird durch einen Überschuss von Eiswasser das fertige Acetylderivat ausgefällt. Man lässt am besten über Nacht stehen, und saugt am folgenden Tag den jetzt völlig fest gewordenen Körper ab. Er löst sich leicht in Äther und Alkohol. Aus Alkohol krystallisiert er sehr leicht in hübschen, honiggelben glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt: 74°.

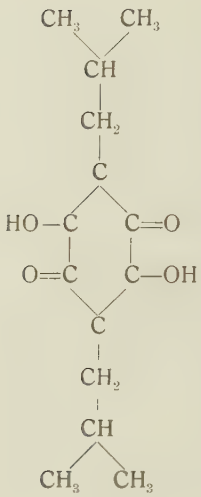
Analyse:

0,1551 g Substanz gaben 0,1074 g H_2O und 0,3757 g CO_2

Berechnet für $C_{20}H_{28}O_6$:	Gefunden;
C = 65,89	C = 66,06
H = 7,75	H = 7.75

3. p-Diisobutyldioxychinon.

½ Mol Methyl-4-pentansäure-1-aethylester (Sdp. 157°-160°) und ½ Mol Oxalsäurediaethylester werden in einen Erlenmeyerkolben gegeben, in dem sich ein Grammatom Natrium aufs feinste gepresst und geschnitten unter 300 cm^3 Benzol befindet. Die Reaktion verläuft ziemlich genau gleich wie beim p-Di-n-pentyldioxychinon. Nach 2—3 Tagen wird das Produkt, das kein freies Natrium mehr enthalten darf, mit überschüssigem Wasser behandelt, und im Scheidetrichter die wässrig-alkalische Flüssigkeit vom organischen Lösungsmittel getrennt. Nach dem Ansäuern fällt wiederum eine mehr oder weniger schmierige Substanz in roten Partikelchen aus: das Diisobutyldioxychinon.



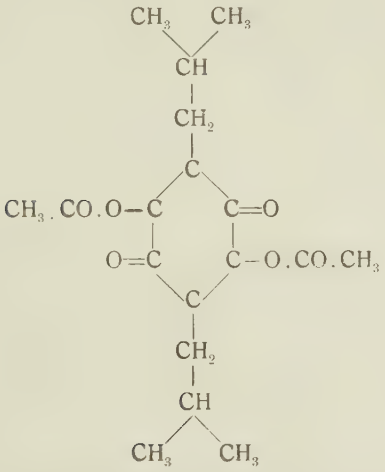
Durch Umkrystallisieren aus Alkohol oder Benzol erhält man glänzende rote Flitterchen vom Schmelzpunkt 217°—218°. Dieser musste wegen der Flüchtigkeit des Körpers im geschlossenen Röhrchen bestimmt werden. Gegen Alkalilauge und konz. Schwefelsäure verhält sich das Diisobutyldioxychinon gleich wie die niedrigeren Homologen. Der Beizenstreifen wird nur schwach gefärbt.

Analyse:

0,1439 g Substanz gaben 0,1042 g H_2O und 0,3522 g CO_2

Berechnet für $C_{14}H_{20}O_4$:	Gefunden:
C = 66,63	C = 66,75
H = 7,99	H = 8,10

4. p-Diisobutyldioxychinondiacetat.



1 g des Dioxychinons wird mit 1—2 g wasserfreiem Natriumacetat zusammen aufs feinste gepulvert. Diese Mischung wird in einem Kölbchen mit ca. 15 cm^3 Essigsäureanhydrid solange erhitzt, bis die rotviolette Farbe in hellgelb umgeschlagen hat. Dann wird die Lösung gut gekühlt und das Acetylderivat durch viel Eiswasser ausgefällt. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man den Körper analysenrein. Die gelben Krystalle zeigen den Schmelzpunkt: 113,5°.

Analyse:

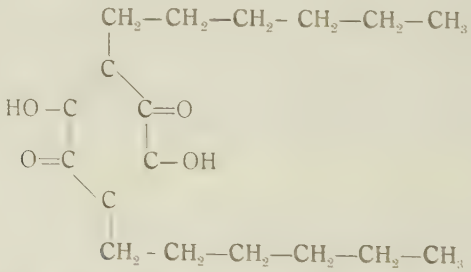
0,1564 g Substanz gaben 0,1034 g H_2O und 0,3691 g CO_2

Berechnet für $C_{18}H_{24}O_6$:	Gefunden:
C = 64,25	C = 64,36
H = 7,19	H = 7,39

5. p-Di-n-hexyldioxychinon.

Zu einem Gemisch von ½ Mol Caprylsäureaethylester und ½ Mol Oxalsäurediaethylester verdünnt mit 300 cm^3 reinem Benzol bringt man ein Grammatom fein gepresstes und geschnittenes Natrium. Die Reaktion tritt erst nach längerem Stehen ein, und vermag kaum soviel Wärme zu

entwickeln, um das Benzol zum Sieden zu bringen. Nach mehrtägigem Stehen wird die Reaktionsmasse mit überschüssigem Wasser aufgenommen, im Scheidetrichter die wässrig-alkalische Lösung von Benzol getrennt, und zuletzt werden geringe Reste des organischen Lösungsmittels durch Erwärmen in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade vertrieben. Dann säuert man den Schaleninhalt mit verdünnter Mineralsäure an, und filtriert das ausgefällte Dioxychinon, wenn es einigermassen fest geworden ist, mit der Saugpumpe ab. Durch Reinigung mit Alkohol und Umkrystallisieren aus Benzol werden schöne rote Schüppchen vom Schmelzpunkt 154° erhalten. Konzentrierte Schwefelsäure löst gut erst beim Erwärmen mit blauer Farbe, die nach und nach in braun-rot übergeht. Natronlauge gibt eine violette Lösung. Ein Beizenstreifen wird schwach oliv gefärbt. Aus der alkalischen Lösung wird das Dioxychinon durch Ansäuern unverändert wieder ausgefällt. Die Bestimmung des Schmelzpunktes erfolgte im offenen Röhrchen, da das Di-n-hexyldioxychinon:



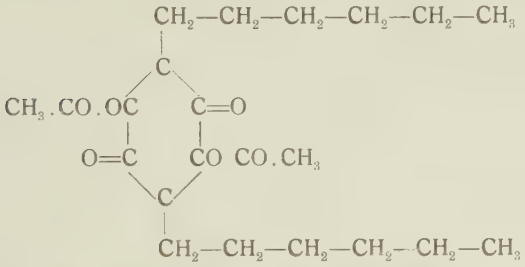
ähnlich dem Di-n-pentyldioxychinon ohne zu sublimieren schmilzt. Es zeigt sich also auch hier der Einfluss der längeren aliphatischen Seitenkette auf Kosten der charakteristischen Chinoneigenschaften.

Analyse:

0,1322 g Substanz gaben 0,1083 g H_2O und 0,3398 g CO_2

Berechnet für $C_{18}H_{28}O_4$:	Gefunden:
C = 70,09	C = 70,10
H = 9,15	H = 9,16

6. p-Di-n-hexyldioxychinondiacetat.



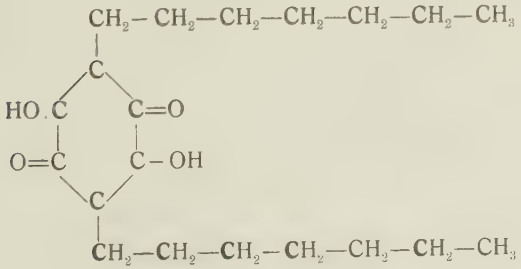
1 g p-Di-n-hexyldioxychinon wird mit 1—2 g entwässertem Natriumacetat zusammen in einer Reibschale gut gepulvert. Das trockene Gemisch wird in einem kleinen Kölbchen mit ca. 15 cm^3 Essigsäureanhydrid erhitzt, bis die anfangs violette Färbung nach etwa 10 Minuten einer hellgelben gewichen ist. Die erkaltete, ausgeschiedenes Natriumacetat enthaltende Masse wird in Eiswasser gegossen, die erstarrte Substanz abgesogen, und aus heissem Alkohol umkrystallisiert. Die glänzenden gelben Nadeln schmelzen bei 68°.

Analyse:

0,1604 g Substanz gaben 0,1207 g H_2O und 0,3947 g CO_2

Berechnet für $C_{22}H_{32}O_6$:	Gefunden:
C = 67,30	C = 67,11
H = 8,22	H = 8,41

7. p-Di-n-heptyldioxychinon.



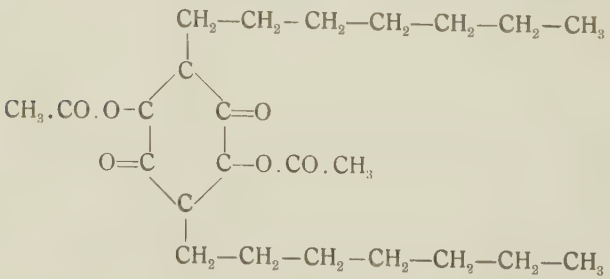
1 Grammatom fein gepresstes Natrium befindet sich in einem Erlenmeyerkolben überschichtet von etwa 300 cm³ reinem Benzol. Dazu werden auf einmal ½ Mol Pelargonester und ½ Mol Oxalsäurediaethylester gegeben. Die etwas träge Reaktion kann durch vorsichtiges Anwärmen auf dem Wasserbade in Gang gebracht werden. Ein Abkühlen des Gefässes ist bei dieser Synthese vollkommen überflüssig. Nach und nach wird das Natrium angegriffen und im Verlauf von etwa einer Woche vollständig aufgezehrt. Die wässrig-alkalische, vom organischen Lösungsmittel im Scheidetrichter gut getrennte Flüssigkeit gibt beim Ansäuern einen roten flockigen Niederschlag, der reichlich mit harzigem Oel vermischt ist. Das nach mehrtägigem Stehen abgesogene Dioxychinon löst sich leicht in Alkohol, Benzol und Eisessig. Es krystallisiert aus heissem Benzol in fettglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 145° (offenes Röhrchen!). Das p-Di-n-heptyldioxychinon löst sich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe beim Anwärmen, schwach rot-violett in Natronlauge, indem sich die einzelnen Partikelchen des festen Dioxychinons mit einer blauen Schicht bedecken. Als Beizenfarbstoff färbt es Chrom- und Eisenbeize schwach bräunlich.

Analyse:

0,1320 g Substanz gaben 0,1130 g H_2O und 0,3451 g CO_2.

Berechnet für $C_{20}H_{32}O_4$:	Gefunden:
C = 71,37	C = 71,30
H = 9,59	H = 9,43

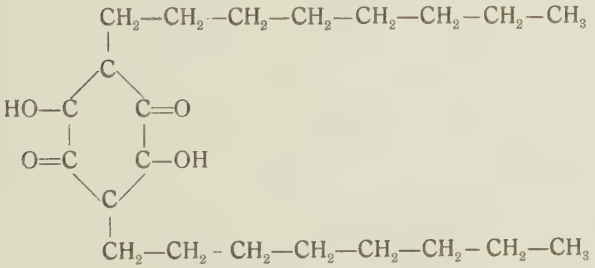
8. p-Di-n-heptyldioxychinondiacetat.



Dieses Diacetylderivat des p-Di-n-heptyldioxychinons wird aus einem Gemisch von Dioxychinon, Natriumacetat und Essigsäureanhydrid ganz analog erhalten, wie bei den niedrigeren Homologen ausführlich beschrieben ist. Die kleinen gelben verfilzten Nädelchen des Diacetates zeigen den Schmelzpunkt 77,5°. Eine Analyse konnte wegen der ungenügenden Menge des Materials nicht ausgeführt werden.

---

9. p-Di-n-octyldioxychinon.



$^1/_{10}$ Mol Caprinsäureaethylester und $^1/_{10}$ Mol Oxalsäurediaethylester werden in einem Erlenmeyerkolben zu $^2/_{10}$ Grammatom Natrium gegeben, das aufs feinste gepresst und geschnitten von 100 cm³ Benzol überdeckt ist. Durch anhaltendes Erwärmen auf dem Wasserbad kann die Reaktion erzwungen werden, ohne dass das Gemisch je durch Selbsterwärmung eine Temperatursteigerung erfahren hat. Nachdem die Synthese eine Woche lang sich selbst überlassen worden ist, wird mit Wasser das entstandene Produkt im Kolben gelöst und vom Benzol getrennt. Beim Ansäuern fällt ein schmieriger Niederschlag aus. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol und Benzol wird in sehr schlechter Ausbeute das p-Di-n-octyldioxychinon erhalten. Der im offenen Röhrchen bestimmte Schmelzpunkt beträgt 141°. Die sehr geringe Menge der glänzenden hellroten Blättchen konnte zur Analyse und zur Darstellung des Acetylderivates nicht reichen.

---

10. Versuche zur Darstellung eines Chlorderivates durch Ersatz von Hydroxyl durch Chlor.

In einem Kölbchen wurden 2 g Diaethyldioxychinon zusammen mit reichlich 4 g Phosphorpentachlorid in möglichst wenig Phosphoroxychlorid auf dem Wasserbad bis zur vollkommenen Klärung erhitzt. Die erkaltete Lösung wurde mit überschüssigem Eiswasser versetzt. Hiebei fiel ein gelber öliger Niederschlag aus, der einen eigentümlichen Geruch aufwies. Nach einwöchentlichem Stehen wurde der Niederschlag fest und konnte mit der Pumpe abgesogen werden. Durch Umkrystallisieren aus Petrolaether erhielt ich so ein Gemenge von schönen gelben und roten tafligen Krystallen. Die verschiedenen Körper zu trennen, gestattete mir keines der bekannten Lösungsmittel. Das Präparat schmolz zwischen 110° und 125° unscharf und unter partieller Zersetzung. Dieses Verhalten, sowie die makroskopische und mikroskopische Betrachtung überzeugten mich von der nicht einheitlichen Zusammensetzung des Produktes. Ich versuchte sodann eine Reinigung mit Hilfe der Destillation mit Wasserdampf. Die übergehenden gelben Flocken wiesen einen etwas höher gelegenen unscharfen Schmelzpunkt auf, zugleich aber auch dabei das Phaenomen der Sublimation und der Zersetzung. Das Destillat war stark gelb gefärbt und zeigte den schon oben erwähnten eigentümlichen Geruch. Beim Ausaethern wurde etwas braunrotes Öl gewonnen, das aber nicht zum Krystallisieren gebracht werden konnte. Mit konz. Schwefelsäure gab das chlorierte Dioxychinon in der Kälte eine dunkelrote, mit Natronlauge eine violette Färbung. Diese Reaktionen sind deutlich verschieden von denen der Chloranilsäure und des Diaethyldioxychinon. Denn während das p-Dichlordioxychinon mit konz. Schwefelsäure erst beim Erhitzen Rotfärbung zeigt, und mit Alkali in der Kälte nur schwache Violettfärbung, so gibt dagegen das Diaethyldioxychinon schon kalt eine rein blaue, bezw. violett-rote Färbung. Beim gechlorten Produkt waren überdies die Farben viel intensiver als beim reinen dialkylierten Dioxychinon. Da ich bei allen diesen

Chlorierungsversuchen kein einheitliches Präparat erhalten konnte, gab ich diese Arbeit auf. Ein Experiment, das mit Dioxychinonacetat und Phosphorpentachlorid als Ausgangsmaterial denselben Zweck verfolgte, lieferte als Resultat eine einfache Verseifung des Acetylderivates zum freien Dioxychinon.

11. p-Diisopropyldioxychinondimethylaether.

Da ich im Verlaufe meiner Untersuchung schon mehrmals die grosse Ähnlichkeit zwischen Dialkyldioxychinon und Chloranilsäure hatte konstatieren können, so versuchte ich bei der Darstellung eines Dioxychinonaethers am ehesten dem bei der Gewinnung von Chloranilsäureaether eingeschlagenen Weg zu folgen. Kehrmann[1]) erhielt durch Einwirkung von Jodmethyl auf Silberchloranilat ein Dichlordimethoxychinon in dunkelgranatroten rhombischen Prismen vom Schmelzpunkte 141°—142°. Beim nicht substituierten Dioxychinon ergibt diese Reaktion nach den Angaben von Nietzki und F. Schmidt[2]) einen gelben Dioxychinonaether in sehr schlechter Ausbeute.

Versuche:

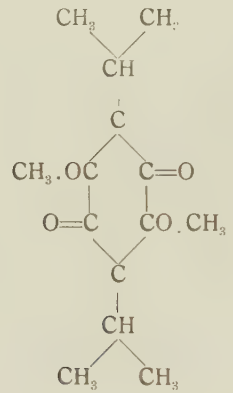
a. Einwirkung von Jodmethyl auf Diisopropyldioxychinonsilbersalz bei höherer Temperatur im geschlossenen Rohr liefert nur harzige zersetzte Produkte.

b. Darstellung: ½ g Silbersalz wird mit etwa 5 g Jodmethyl im geschlossenen Rohr auf der Schüttelmaschine während zirka acht Tagen in Bewegung gehalten. Beim Zusammenbringen der Substanzen entsteht eine ziemlich heftige Reaktion. Verdünnen des Alkyljodides mit etwas Methylalkohol schafft hier Abhilfe. Wenn der Röhreninhalt in Folge abgeschiedenen Jodsilbers eine gelbliche Färbung aufweist, wird das Schütteln unterbrochen, und das zur bequemeren

[1]) Journ. prakt. Chemie 40, 365 ff. [3] (1889).

[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 21, II. 2374 (1888). Cf. Nietzki und Rechberg, ibid. 23, I. 1211 (1890).

Handhabung zugeschmolzene Rohr geöffnet. Durch Filtration wird der gebildete Körper nebst unverändertem Jodmethyl vom Halogensilber getrennt. Der Rückstand wird mit heissem niedrigsiedendem Petrolaether solange ausgewaschen, bis das Lösungsmittel farblos abläuft. Durch Verdunsten bei gewöhnlicher Temperatur kann sowohl Petrolaether als auch Jodmethyl entfernt werden. Zurück bleibt nur etwas dunkelrote Schmiere, die nach und nach eine Menge kleiner Krystalle erscheinen lässt. Durch wiederholtes Umkrystallisieren abwechselnd aus Petrolaether und Methylalkohol erhält man schöne glänzende, fast schwarze Blättchen, die in direktem Sonnenlichte dunkelgranatrot aufleuchten. Schmelzpunkt 142°. Das p-Diisopropyldimethoxychinon hat die Formel:



Analyse:

0,1471 g Substanz gaben 0,1047 g H_2O und 0,3589 g CO_2.

Berechnet für $C_{14}H_{20}O_4$:	Gefunden:
C = 66,63	C = 66,54
H = 7,99	H = 7,96

C. Zusammenfassung der Resultate des II. Teiles.

Die Experimente haben ergeben, dass ausser den schon bekannten Dialkyldioxychinonen noch höhere Homologe der Darstellung zugänglich sind: p-Diisobutyldioxychinon, p-Di-n-pentyldioxychinon, p-Di-n-hexyldioxychinon, p-Di-n-heptyldioxychinon und p-Di-n-octyldioxychinon. Laurin- und Palmitinester eignen sich nicht mehr für diese Synthese. Die höheren homologen Dialkyldioxychinone lassen in ihrem ganzen Verhalten den Einfluss der verlängerten aliphatischen Seitenketten gegenüber den Charakteristika der Chinoneigenschaften erkennen. Sie zeigen insgesamt grössere Ähnlichkeit zur Chloranilsäure als zum Dioxybenzochinon selbst; dies geht insbesondere mit Deutlichkeit aus der dargestellten Aetherverbindung hervor. Ein reines einheitliches halogeniertes Dialkyldioxychinon konnte nicht erhalten werden.

III. Die Spaltung der p-dialkylierten Dioxychinone.

IIIa. Die Bernsteinsäurespaltung.

A. Zur Einführung in die Theorie (IIIa.)

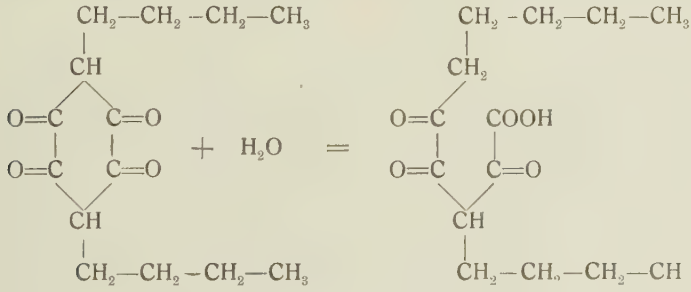
Wenn im vorigen Abschnitt über die Synthese der p-Dialkyldioxychinone des öftern auf das ähnliche Verhalten der Chloranilsäure ist hingewiesen worden, so soll in diesem Abschnitt über die Bernsteinsäurespaltung eine Reaktion geschildert werden, wie sie weder bei der Choranilsäure noch beim gewöhnlichen nicht substituierten Dioxychinon mit positivem Erfolg durchführbar ist: Die Spaltung mit Alkali.

Eine ausführliche Beschreibung des Reaktionsverlaufes der Alkalispaltung von p-Dialkyldioxychinonen ist schon früher von Fr. Fichter publiziert worden.[1]) Zur Orientierung will ich das Wichtigste davon hier anführen, und zugleich der schon von H. Kappeler[2]) und H. Glaser[3]) erhaltenen experimentellen Daten Erwähnung tun. Beim Kochen der Dialkyldioxychinone mit überschüssiger Natronlauge tritt eine vollkommene Spaltung des Ringes ein. Als Endprodukte werden gesättigte zweibasische Fettsäuren erhalten, und zwar treten jedesmal zwei Säuren auf: eine hoch und eine niedrig schmelzende. Dadurch, dass es gelungen ist, diese Säuren auch auf anderm Wege darzustellen, sind durch ausführliche vergleichende Untersuchungen diese Pro-

[1]) Annalen d. Chemie 361, 371 (1908).
[2]) ibid. 385 ff. und Dissertation, Basel 1908.
[3]) ibid. 392 ff. und Dissertation, Basel 1908.

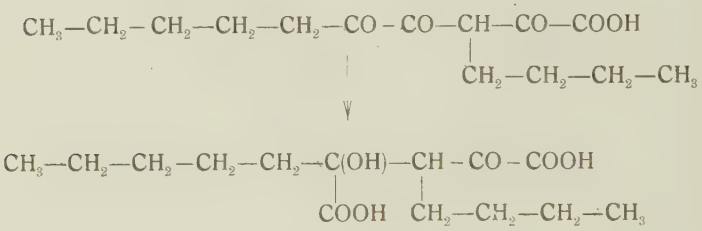
dukte der Alkalispaltung als symmetrische Dialkylbernsteinsäuren identifiziert und genau charakterisiert worden. So erhielt Kappeler aus dem p-Dimethyldioxychinon eine hoch und eine niedrig schmelzende Methylaethylbernsteinsäure, aus dem p-Diaethyldioxychinon zwei symmetrische Aethylpropylbernsteinsäuren. Glaser gewann aus dem Diisopropyldioxychinon eine hoch und eine niedrig schmelzende Isopropylisobutylbernsteinsäure, und aus dem Dioxythymochinon zwei isomere Aethylisopropylbernsteinsäuren; dagegen ergab das Dioxytoluchinon keine krystallisierten Spaltprodukte. Jch untersuchte im Anschluss an die Synthesen der höheren homologen p-Dialkyldioxychinone auch die Alkalispaltung am Dibutyldioxychinon sowie an dem von Nietzki und Schneider dargestellten Chlorpseudocumochinon.[1]) Das Dibutyldioxychinon stellte ich mir dar nach der Methode von Weiss[2]), durch Kondensation von Oxalester und n-Capronester bei Gegenwart von Natrium in einem indifferenten Lösungsmittel. Bei der Alkalispaltung des p-Dibutyldioxychinons erwartete ich nach der Theorie von Fichter[3]) ein analoges Verhalten wie bei den niedrigeren Homologen.

Aus dem p-Dibutyldioxychinon als einem ringförmigen β-Diketon durfte ich in erster Linie eine Säurespaltung erwarten in dem Sinne, dass ich folgende Triketocarbonsäure erhielt:

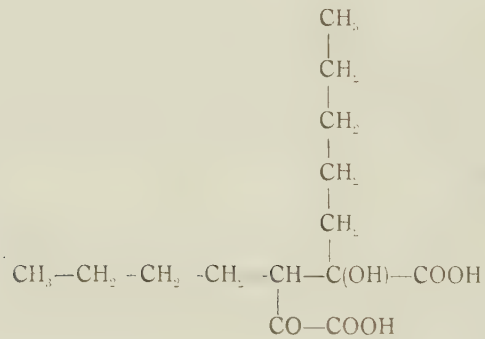


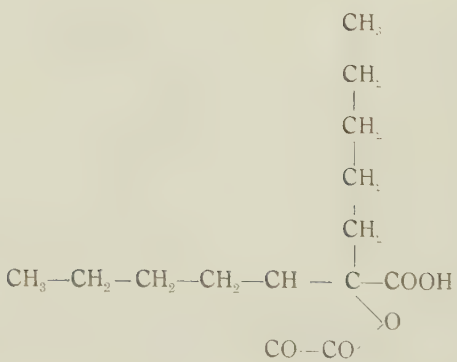
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 27. II. 1426, (1894).
[2]) E. Weiss, loc. cit.
[3]) Fr. Fichter, Annalen d. Chemie 361, 371 ff. (1908)

In dieser Säure würde die α-Diketogruppe in alkalischer Lösung die Benzilsäureumlagerung erfahren.

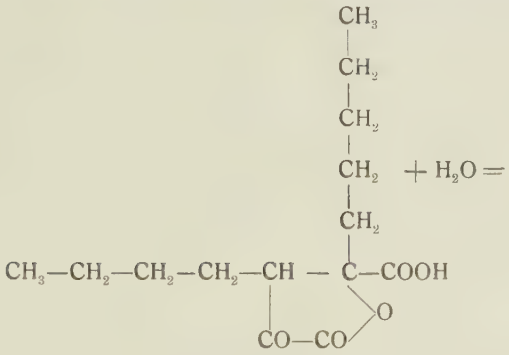


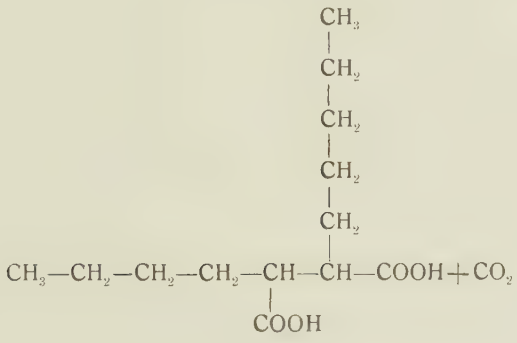
Aus dieser γ-Oxy-α-keto-$\alpha\gamma$-dicarbonsäure konnte sich wohl eine α-Ketolacton-γ-carbonsäure bilden:





Diese Butylpentylketobutyrolactoncarbonsäure gibt endlich unter Kohlendioxyd-Abspaltung in alkalischer Lösung:





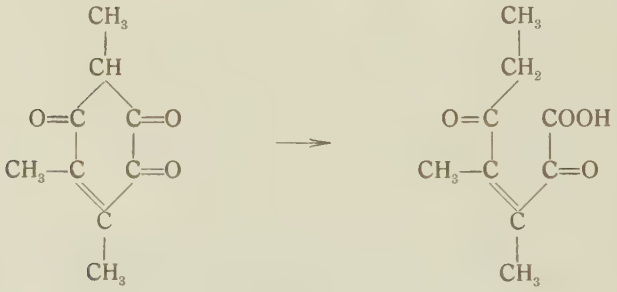
Butylpentylbernsteinsäure.

Im experimentellen Teil werde ich zu zeigen versuchen, dass wahrscheinlich die Spaltung des p-Dibutyldioxychinons so verläuft, und dass mir nur die überaus schlechten Ausbeuten an Dialkylbernsteinsäure eine Wiedergabe genauer Zahlen nicht erlaubt haben. Die Spaltung des Chlorpseudocumochinons verlief insofern mit negativem Erfolg, als ein nennenswerter krystallisierter Rückstand auch bei Anwendung von viel Substanz nicht zu erhalten war.[1]) Analog der

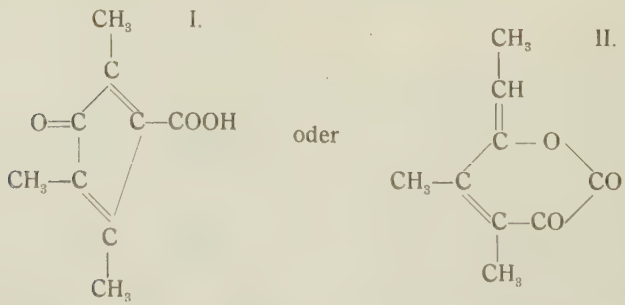
[1]) Cf. Nietzki und F. Schmidt, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 21, 2374 (1888).

Bernsteinsäurespaltung der Dialkyldioxychinone hätte man folgenden Reaktionsverlauf erwarten können. Aus Chlorpseudocumochinon mit Alkali gekocht sollte entstehen: Oxypseudocumochinon.

Dieses sollte nach den bisherigen Erfahrungen geben:



Daraus konnte entstehen: I. oder II.



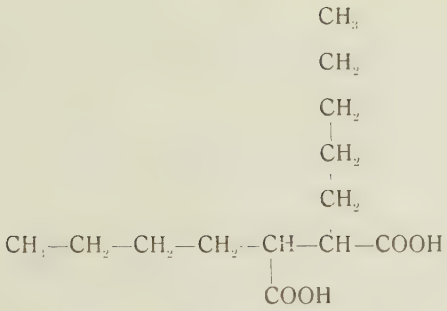
Anschliessend an diese verschiedenen Spaltungsversuche beobachtete ich auch die Einwirkung von Kaliumperman-

ganat und Wasserstoffsuperoxyd auf Dialkyldioxychinone in alkalischer Lösung. In beiden Fällen trat Entfärbung ein. Während nun Permanganat nach bekannter Reaktion das vermutliche Spaltprodukt Oxalsäure bis zu Kohlendioxyd und Wasser zu oxydieren vermag, so gab Wasserstoffsuperoxyd zwar auch eine Entfärbung der alkalischen Dioxychinonlösung, welche nach Zugabe von Reduktionsmitteln nicht wieder violett wurde, aber es war doch nicht möglich Oxalsäure in der farblosen Lösung nachzuweisen.

B. Experimenteller Teil (IIIa.)

1. Alkalispaltung des p-Di-n-Butyldioxychinons.

2 g Dioxychinon werden mit 20 Grammaequivalenten Natriumhydroxyd in ca. 15%iger Lösung etwa 30 Stunden in einem kupfernen Kolben mit Rückflusskühler gekocht, bis die anfangs violette Färbung einer schmutzig graugelben gewichen ist. Dann wird die alkalische Lösung angesäuert und ausgeaethert. Nach dem Abdestillieren des Aethers hinterbleibt ein gelbbraunes Öl von eigentümlichem Geruch. Nach längerem Stehen im Vacuumexsiccator scheiden sich Krystalle ab; doch haftet ihnen noch so reichlich Schmiere an, dass von einer Trennung mit Hilfe eines Lösungsmittels bei den geringen Ausbeuten nichts gutes zu hoffen ist. Denn nach den Angaben von Kappeler und Glaser lassen sich mit Petrolaether die hoch und die niedrig schmelzenden Bernsteinsäuren nicht trennen. Man unterwirft deshalb das Säuregemisch unter Zusatz von etwas Mineralsäure und von Tierkohle solange der Destillation mit Wasserdampf, bis die übergehende Flüssigkeit keine Säurereaktion mehr zeigt. Im Destillationsgefäss bleibt ein weisser krystallisierter Niederschlag zurück, der durch Anwendung von viel heissem Wasser von der Tierkohle getrennt werden kann. Mehrmaliges Umkrystallisieren abwechselnd aus Chloroform und heissem Wasser ergibt die reine hochschmelzende Butyl-pentylbernsteinsäure vom Schmelzpunkt 160°.



Butylpentylbernsteinsäure.

Das voluminöse wässrige Destillat von saurer Reaktion wird mit Calciumcarbonat versetzt, zur Bildung des Calciumsalzes längere Zeit auf dem Wasserbade digeriert, und zuletzt in der Kälte von überschüssigem Calciumcarbonat abfiltriert.

Da sich beim Eindampfen weiteres Calciumcarbonat abscheidet, muss nochmals filtriert werden. Die eingeengte Lösung setzt bald Krystalle des Calciumsalzes der niedrigschmelzenden Butylpentylbernsteinsäure ab.

a. Analyse der hochschmelzenden Säure:

Da die ganze Ausbeute an diesem Körper nur aus etwa 0,07 g bestand, konnte ich ausser der Schmelzpunktbestimmung weder durch Verbrennung noch durch Titration die genaue Zusammensetzung dieser Säure ermitteln.

b. Calciumbestimmung des Calciumsalzes der niedrigschmelzenden Säure.

0,1871 g gaben 0,0884 g $CaSO_4$.

Berechnet für $C_{13}H_{22}O_4Ca$:	Gefunden:
Ca = 14,22	Ca = 13,92

2. Alkalispaltung des Chlorpseudocumochinons.

Diese Reaktion wurde unter ganz ähnlichen Bedingungen durchgeführt, wie beim Dibutyldioxychinon schon ausführlich beschrieben worden ist.

Das Ausgangsmaterial stellte ich dar nach den Angaben

von Nietzki und Schneider aus Pseudocumidin über Chlorpseudocumol, Paradinitrochlorpseudocumol, Paradiamidochlorpseudocumol bis zum Chlorpseudocumochinon. Von diesem Körper kochte ich in einem Kupferkolben 40 g mit überschüssiger 15%iger Natronlauge solange, bis eine Veränderung der dunkelbraunen Lösung nicht mehr wahrgenommen werden konnte. Beim Ansäuern der erkalteten Flüssigkeit fiel reichlich ein brauner amorpher Niederschlag aus. Die nach dem Abfiltrieren nunmehr fast ungefärbte Lösung wurde ausgeäthert und der Aether verdunstet. Zurück blieb ganz wenig braunes Öl, in dem sich erst nach längerem Stehen im Vacuumexsiccator einige Krystalle ansetzten. Die Destillation mit Wasserdampf wurde wiederum als Trennungsmethode angewendet. Der wässrige Rückstand im Kölbchen wurde mit Tierkohle entfärbt und mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Abdunsten dieses Mediums hinterblieben in spärlicher Ausbeute einige Tropfen eines braunen Öles, das erst nach langem Stehen sich unter Krystallabscheidung trübte. Der zu geringe Rückstand erlaubte nicht eine eingehendere Untersuchung. Aus dem sauren Wasserdampfdestillat wurde mit Calciumcarbonat ein Calciumsalz dargestellt. Die minime Ausbeute verhinderte experimentelle Untersuchung.

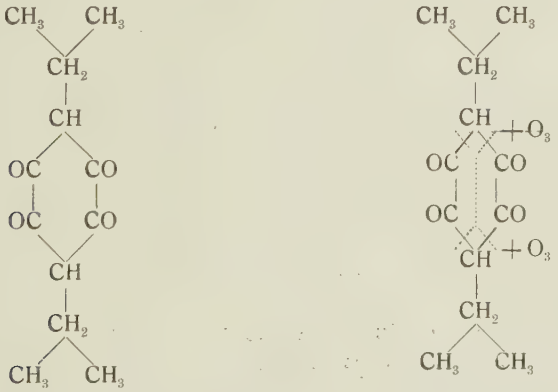
C. Diskussion der Resultate (III a.)

Die Bernsteinsäurespaltung der p-dialkylierten Dioxychinone gelingt auch beim p-Di-n-butyldioxychinon, wenn auch mit sehr viel geringerer Ausbeute als bei den schon gespaltenen niedrigeren Homologen. Man erhält zwei isomere, symmetrisch substituierte Butylpentylbernsteinsäuren. Beim Chlorpseudocumochinon darf ich der relativ verschwindend kleinen Menge krystallisierter Spaltprodukte wegen wohl annehmen, dass die Bernsteinsäurespaltung nicht stattfindet.

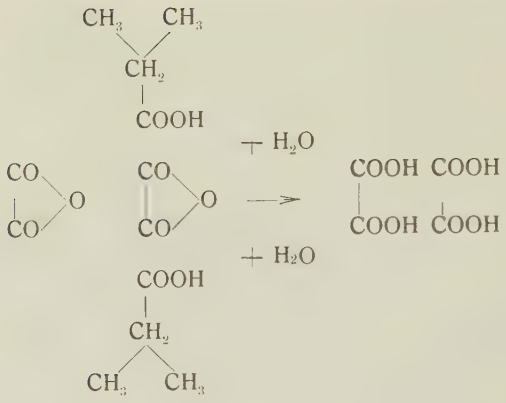
III b. Die Ozonspaltung.

A. Zur Einführung in die Theorie (III b).

Einer Anregung des Herrn Professor Fichter folgend, der sich schon einige Zeit hindurch mit den Oxydationsreaktionen des Ozons beschäftigt hatte [1]), untersuchte ich die Einwirkung des Ozons auf die p-Dialkyldioxychinone. Ich machte dabei die unerwartete Entdeckung, dass diese Reaktion eine viel einfachere Spaltung bewirkt als Alkali. Während bei der Bernsteinsäurespaltung über verschiedene komplizierte intermediäre Verbindungen symmetrische Dialkylbernsteinsäuren erhalten werden, so liefert die Ozonspaltung sehr einfach Oxalsäure und gesättigte einbasische Fettsäuren. Wir können uns diese Reaktion so vorstellen, dass das in Tetraketonform geschriebene Dioxychinon symmetrisch gespalten wird. Nach der Aufspaltung werden die endständigen, ungesättigten C-Atome zu Carboxylen oxydiert, und wir erhalten z. B. aus dem p-Diisopropyldioxychinon Isobuttersäure und Oxalsäure.



[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 42, 4093 (1909).



Eine ausführliche Beschreibung auf welche Weise die Einwirkung des Ozons auf organische Körper studiert werden kann, publizierte Harries.[1])

Zur Ausführung der Ozonisierungen habe ich folgende Apparatur benützt.[2]) An das städtische Gleichstromnetz von 220 Volt Spannung wurde ein kleines Induktorium von Klingelfuss mit Simonunterbrecher angeschlossen. Das Induktorium selbst diente zum Betriebe eines Ozonisators nach Gottschalk. Die zu oxydierende Substanz wurde mit dem Lösungsmittel in ein weites, dickwandiges Reagenzglas von etwa 60—80 cm^3 Inhalt gebracht, und hier mit einem gut paraffinierten Korken verschlossen, der ein bis in die Flüssigkeit tauchendes, mit dem Ozonisator verbundenes Gaszuleitungsrohr und ein Ableitungsrohr trug. Ein nachfolgendes Chlorcalciumrohr schützte das Gefäss vor Feuchtigkeit. Ich brachte nie mehr als etwa 1 g Dioxychinon auf einmal in Reaktion. Die Ozonisierung wurde bis zur vollständigen Entfärbung des mit Eis gut gekühlten Reagenzglasinhaltes durchgeführt. Für 1 g Substanz

[1]) Über die Einwirkung des Ozons auf organische Verbindnngen: Annalen d. Chemie 343, 311 (1905).

[2]) Cf. Fr. Fichter und Franz Rohner, Ber. der deutsch. chem. Ges. 42, 4093 (1909).

brauchte ich dazu durchschnittlich etwa zwei Stunden lang Ozon zu entwickeln. Als Lösungsmittel für die zu oxydierende Substanz brachte Harries Petrolaether und Chloroform in Anwendung, da diese beiden Flüssigkeiten die Explosionsgefahr beim Arbeiten mit den eventuell entstehenden, oft sehr wenig harmlosen Ozoniden bedeutend herabsetzten. Auch bei der Aufarbeitung der Ozonisierungsprodukte musste mit grösster Vorsicht vorgegangen werden, und es empfahl sich, die leichtflüchtigen Lösungsmittel jeweilen bei sehr niederer Temperatur zu verdunsten.

B. Experimenteller Teil (III b).

1. Die Ausführung der Ozonisierung.

1 g Dioxychinon wird mit genügender Menge reinsten über Natrium destillierten Chloroformes ins Reaktionsgefäss gebracht. Man braucht nicht soviel Lösungsmittel anzuwenden, bis alle feste Substanz in Lösung gegangen ist; denn beim starken Abkühlen des Gefässes wird immer wieder ein Teil abgeschieden. Proportional der fortschreitenden Spaltung geht nach und nach alles Diisopropyldioxychinon in Lösung. Immerhin muss genügend Chloroform angewendet werden, da im Verlaufe der Reaktion trotz intensiver Kühlung eine nicht unerhebliche Menge durch den Sauerstoffstrom mitgerissen wird. Wenn die Einwirkung des Ozons einige Zeit gedauert hat, kann man wohl neben dem noch unveränderten Dioxychinon kleine weisse Krystalle bemerken. Am Schluss der Reaktion, d. h., wenn das Chloroform nur noch schwach gelblich gefärbt ist, hat sich im Reagenzglas eine relativ beträchtliche Menge krystallisierter Substanz abgeschieden. Diese Krystalle werden vom überschüssigen Lösungsmittel abfiltriert, und lassen sich nach dem Trocknen durch verschiedene bekannte Reaktionen sehr gut als Oxalsäure identifizieren. Das Filtrat wird durch vorsichtiges Verdunsten im trockenen Luftstrom vom Chloroform befreit. In den wenigen Öltropfen von saurer Reaktion, die zurückbleiben, zeigen sich nach einiger Zeit Krystalle. Zur Trennung von fester und flüssiger Substanz habe ich wiederum die bei der Bernsteinsäurespaltung schon mit Erfolg durchgeführte Destillation mit Wasserdampf angewandt. Die mit etwas Mineralsäure und Tierkohle versetzte Substanz gibt hiebei ein deutlich sauer reagierendes Destillat, und einen Rückstand, der sich bei genauer Prüfung als

eine geringe Quantität Oxalsäure erwiesen hat. Die flüchtige Säure wird in wässriger Lösung mit überschüssigem Calciumcarbonat behandelt zur Darstellung ihres Calciumsalzes. Die Calcium- und Wasserbestimmung des Calciumsalzes und die Analyse des Silbersalzes der flüchtigen Säure identifizierte das Salz als Calciumisobutyrat bezw. Silberisobutyrat, und die Säure als Isobuttersäure.

2. Calciumsalz der flüchtigen Säure.

Ich reinigte das erhaltene Calciumsalz durch einmaliges Umkrystallisieren aus Wasser. In heissem Wasser war es leichter löslich, denn in kaltem. Vom lufttrockenen Präparat verwandte ich zur Calcium- und zur Wasserbestimmung.

Analysen:

0,1503 g Substanz verloren bei 165° 0,0435 g H_2O und gaben 0,0677 g $CaSO_4$.

Berechnet für $C_8H_{14}O_4Ca$:	Gefunden:
Ca = 18,73	Ca = 18,68
Berechnet für $C_8H_{14}O_4Ca+5H_2O$:	Gefunden:
H_2O = 29,60	H_2O = 28,94

3. Calciumisobutyrat aus Isobuttersäure.

Um die Eigenschaften meines Spaltungsproduktes aus Diisopropyldioxychinon kontrollieren zu können, stellte ich mir aus einem käuflichen Präparat von Isobuttersäure (Kahlbaum) in bekannter Weise das Calciumsalz dar, und konnte daran konstatieren, dass es sich im Aussehen, bei der Krystallbildung und in der Löslichkeit in Wasser ganz gleich verhält wie das bei der Ozonspaltung erhaltene Calciumsalz der flüchtigen Fettsäure. Die beiden untersuchten Salze waren identisch.

4. Silbersalz der flüchtigen Säure.

Die wässrige Lösung des Calciumsalzes der flüchtigen Säure wurde mit nicht zu verdünnter, gut gekühlter Silbernitratlösung versetzt. Nach einigem Stehen schieden sich

glänzende Blättchen von Silberisobutyrat ab, die sich am Licht rasch dunkel färbten. Die zur Analyse nötige Menge Substanz wurde im Dunkeln im Exsiccator über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Analysen:

I. 0,2254 g Substanz gaben 0,0775 g H_2O, 0,2033 g CO_2 und 0,1249 g Ag.

II. 0,1920 g Substanz gaben 0.0639 g H_2O, 0.1719 g CO_2 und 0,1565 g Ag.

Berechnet für $C_4H_7O_2Ag$:	Gefunden:	
C = 24,62	I. C = 24,60	II. C = 24,42
H = 3,62	H = 3,84	H = 3,72
Ag = 55,36	Ag = 55,41	Ag = 55,47

5. Quantitativer Verlauf der Ozonspaltung.

Nach der Theorie sollen sich aus einer Molekel Dioxychinon je 2 Molekel Fettsäure und Oxalsäure bilden. Zur approximativen Bestimmung der Ausbeuten ozonisierte ich in zwei verschiedenen Malen je 1 g Diisopropyldioxychinon. Die abgeschiedene Oxalsäure wurde vom Chloroform abfiltriert, und das restierende Öl nach dem Vertreiben des Lösungsmittels der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Der noch etwas Oxalsäure haltende Rückstand wurde mit der Hauptmenge der Oxalsäure vereinigt; nun wurde in essigsaurer Lösung mit Calciumchlorid das Calciumoxalat gefällt, geglüht, mit konzentrierter Schwefelsäure ins Sulfat übergeführt, und daraus die vorhandene Menge Oxalsäure berechnet. Das Destillat wurde mit Calciumcarbonat eingedampft, filtriert, und das Filtrat in einer Platinschale bis eben zur vollkommenen Trockne eingeengt und gewogen.

Analysen:

I. 1,00 g Substanz gaben 0,720 g Calciumisobutyrat = 0,412 g Isobuttersäure.

II. 1,00 g Substanz gaben 0,6341 g Calciumisobutyrat = 0,363 g Isobuttersäure.

Berechnet in Prozenten Diisopropyldioxychinon:	Gefunden:
Isobuttersäure = 77,58	I. Isobuttersäure = 41,2
	II. „ „ = 36,3

I. 1,00 g Substanz gaben 0,1310 g $CaSO_4$ = 0,0865 g Oxalsäure

II. 1,00 g Substanz gaben 0,1313 g $CaSO_4$ = 0,0827 g Oxalsäure

Berechnet in Prozenten Diisopropyldioxychinon:	Gefunden:
Oxalsäure = 80,31	I. Oxalsäure = 8,65
	II. „ „ = 8,27

Die sehr schlechte Ausbeute besonders an Oxalsäure veranlasste mich, zu untersuchen, ob nicht etwa die Oxalsäure selbst, oder vielleicht auch die Isobuttersäure, durch Ozon noch weiter gespalten wird, vielleicht zu Kohlendioxyd und Wasser. Ich setzte also an meiner Ozonisiereinrichtung an das Chlorcalciumschutzrohr noch eine Waschflasche mit Barytwasser und eine solche mit konzentrierter Schwefelsäure an. Kohlendioxyd musste sich durch einen Niederschlag von Baryumcarbonat zu erkennen geben. Da nun aber Ozon seinerseits leicht wasserunlösliche Superoxyde bildet, so musste der jeweilen im Barytwasser entstandene Niederschlag mit Salzsäure zersetzt, und das entweichende sauerstoffhaltige Gas auf Kohlendioxyd geprüft werden. Ich untersuchte dann nicht nur die Spaltungsprodukte von Oxalsäure und Isobuttersäure allein auf CO_2, sondern ich unterwarf demselben Experiment auch Diisopropyldioxychinon selbst in verschiedenen Lösungsmitteln. Die Untersuchung wurde unter völlig gleichen Bedingungen durchgeführt, und ergab, dass jedesmal dann deutlich Kohlendioxyd wahrgenommen werden konnte, wenn nicht ein Spaltprodukt, sondern Dioxychinon selber ozonisiert wurde. Es scheint dadurch sehr wahrscheinlich, dass neben der

Spaltung in Oxalsäure und i-Buttersäure als Hauptreaktion irgend welche Nebenreaktionen mit verlaufen. Es würde dies auch erklären, warum die Ozonoxydation zu Oxalsäure sogar im völlig wasserfreien Chloroform vor sich geht. Das nach der weiter oben angeschriebenen Gleichung benötigte Wasser stammt wohl aus der der Ozonisierung unterworfenen Substanz selber als Produkt einer noch nicht aufgeklärten Nebenreaktion.

C. Diskussion der Resultate (III b).

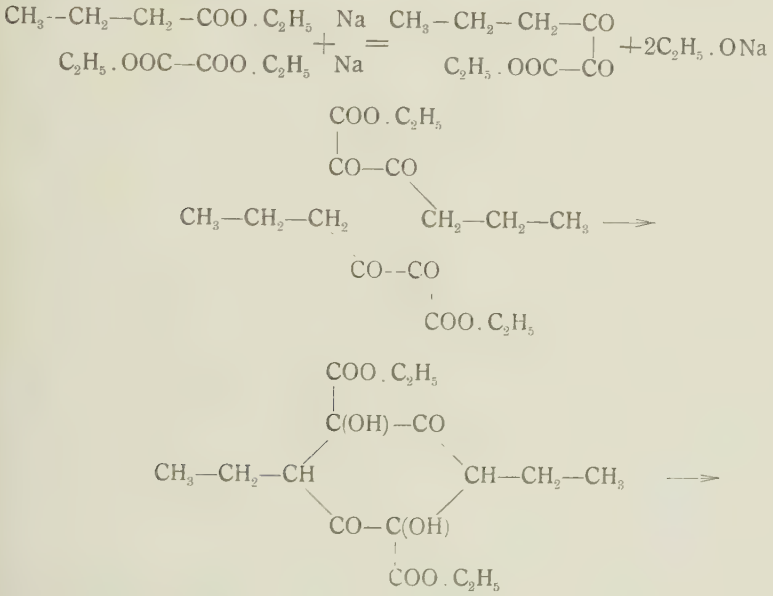
Durch Einwirkung von Ozon wird das Diisopropyldioxychinon symmetrisch in Oxalsäure und Isobuttersäure gespalten. Während es sich bei der Bernsteinsäurespaltung um eine richtige Aufspaltung der Molekel handelt, so stellt sich die Ozonspaltung wie eine reine Oxydation der paradialkylierten Dioxychinonmolekel dar.

Die Isobuttersäure wurde in Form des Calciumsalzes und des Silbersalzes der Analyse unterzogen.

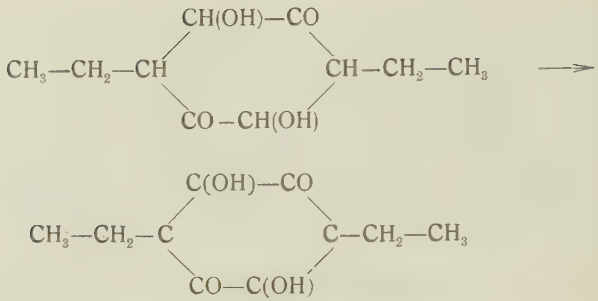
IV. Versuche zur Aufklärung der p-Dialkyldioxychinon-Bildung.

A. Zur Einführung in die Theorie (IV).

Im II. Teile meiner Arbeit habe ich der Theorie von Fichter Erwähnung getan[1]), nach welcher die Dioxychinonsynthese aus Fettsäureester und Oxalester bei Gegenwart von metallischem Natrium unter intermediärer Bildung eines α,β-Diketonesters vor sich geht. Dieser Ester erleidet Ringschluss wohl unter dem Einfluss des Natriums, und gibt dabei ein Hydroderivat, welches endlich unter Abspaltung von Kohlendioxyd und Alkohol ins eigentliche Dialkyldioxychinon übergeht.



[1]) Annalen d. Chemie 361, 367 (1908).

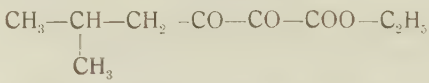


Wenn die Reaktion bei der Dioxychinonsynthese wirklich so verläuft, so sollte es möglich sein, aus dem bei der Synthese intermediär entstehenden α,β-Diketonester mit Hilfe von Natrium oder irgend welcher anderer Kondensationsmittel gleiche Produkte zu erhalten, wie aus Fettsäureester und Oxalester bei Gegenwart von Natriummetall. Da ein solcher Diketonester, der α,β-Diketobuttersäureaethylester, in neuester Zeit von L. Bouveault dargestellt und beschrieben worden ist,[1])

$$CH_3—CO—CO—COO-C_2H_5$$

α,β-Diketobuttersäureester

wollte ich mit Hilfe eines höheren Homologen, etwa des Methyl-5-α,β-Diketohexansäureaethylesters

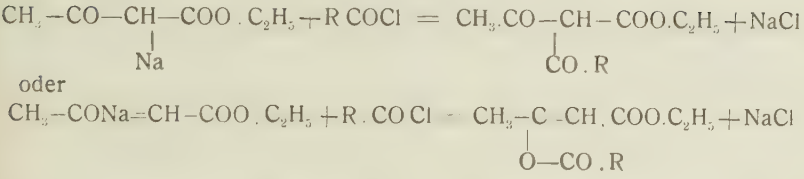


einen Beweis für die Richtigkeit der angenommenen Theorie erbringen. Bouveault und Bongert haben in ihrer Arbeit über: „Actions des chlorures des acides gras sur les derivés sodés des éthers acétylacétiques“ eine allgemeine Methode beschrieben[2]), wie aus Natracetessigester und Fettsäurechlorid neue acylierte Acetessigester zu gewinnen sind.

[1]) Bouveault u. Wahl: Bull. Soc. Chim. Paris [3] 33, 475—481; ibid. X. (1905.) Cf. Compt. rend. 138, 1221 (1904); 139, 134 (1904); 144, 212 (1907). Chem. Centralblatt 1905, I. 1591 u. a. O.

[2]) Bouveault und Bongert: Chem. Centralblatt 1902, II. 1410; Bull. Soc. Chim. Paris [3.] 27, 1038 (1902). Cf. L. Claisen u. W. Zedel, Annalen d. Chemie 272, 164 (1892).

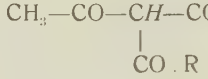
Die Reaktion verläuft folgendermassen:



Je nachdem also der Acetessigester in der Keton- oder in der Enolform reagiert, wird ein verschiedenes Resultat erhalten. Unter dem Einfluss zweier Carboxylgruppen kann im Acetessigester ein Wasserstoffatom durch Natrium ersetzt werden. Der Acetessigester wird in einer genügenden Menge absoluten Äthers gelöst und mit dem aequivalenten Gewicht Natrium versetzt. Die aequimolekulare Menge Fettsäurechlorid lässt man mit Äther verdünnt dazu tropfen. Der Natracetessigester verschwindet, und an seine Stelle tritt ein Niederschlag von Natriumchlorid. Der neugebildete Ester wird vom Äther getrennt und ausfraktioniert. Bei dieser Art der Darstellung entstehen aber immer gleiche Quantitäten C- und O-acylierter Acetessigester. Da für den weiteren Verlauf der Arbeit nur der C-Ester benötigt wurde, so musste er vom isomeren O-Ester durch Anwendung von Alkalicarbonatlösung getrennt werden. Der C-Ester ist darin leicht löslich; durch Ansäuern der alkalischen Lösung fällt er unverändert wieder aus, und kann jetzt durch fraktionierte Destillation im Vacuum rein erhalten werden. Die ausführliche Beschreibung des Reaktionsverlaufes ist bei der Darstellung des C-Butyrylacetylessigsäuremethylesters von L. Bouveault publiziert worden. Gemeinsam mit A. Bongert hat dieser Forscher diese neue Synthese mit Acetessigsäuremethyl- und -aethylester auf die Chloride der Propionsäure, Buttersäure, Isobuttersäure, Isovaleriansäure und Capronsäure ausgedehnt. [1]) Die C-acylierten Ester werden allgemein als farblose Flüssigkeiten von schwachem Geruch geschildert, die im Vacuum ohne Zersetzung sieden, und

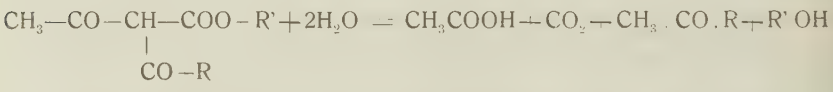
[1]) Chem. Centralblatt 1902, I. 28; Compt. rend 133, 820–21 (1901) Bull. Soc. Chim. Paris [3] 27, 1083 (1902).

bei der kryoskopischen Bestimmung alle das normale Molekulargewicht zeigen. Alkoholische Ferrichloridlösung gibt Rotfärbung. Das eine negative Wasserstoffatom gestattet Salzbildung.

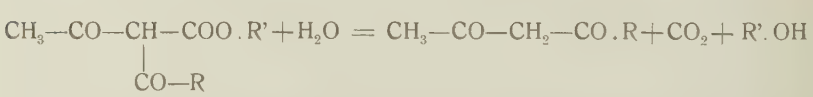


Nicht lange nach dem Bekanntwerden dieser Arbeiten über die Einwirkung von Fettsäurechloriden auf Natracetessigester, wurden in der Literatur neue Untersuchungen von den beiden selben Autoren publiziert, betitelt: „Synthèse de cétones et d'acylacétones en partant des éthers C-acylacétylacétiques". [1]) Hier wurde die Einwirkung von konz. Salzsäure und von Wasser bei höherer Temperatur im geschlossenen Rohr auf C-acylierte Acetessigester untersucht.

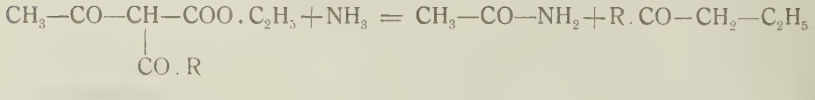
Die Spaltung mit konzentrierter Salzsäure ergab als Endprodukte Kohlendioxyd, Alkohol, Essigsäure und ein Keton nach Gleichung:



Dagegen wurden bei der Spaltung nur mit Wasser allein erhalten: Acyliertes Keton, Kohlendioxyd und Alkohol.



Zu einem besonders wichtigen Resultat führte aber erst die ammoniakalische Verseifung der C-acylierten Acetessigester.[2])

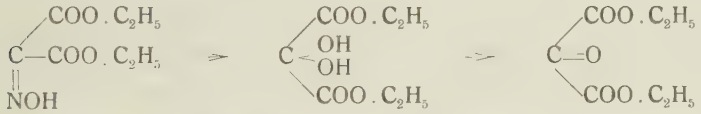


[1]) Bull. Soc. Chim. 27, [3] 1083 ff. (1902).
[2]) ibid. 1090—95.

Sie ergab die beiden Spaltungsprodukte: Säureamid und acylierten Essigester. Der C-Butyrylacetylessigester z. B. ergab Acetamid und Butyrylessigester. Bei gleicher Behandlung entstanden aus dem o-acylierten Isomeren Butyramid und Acetessigester.

Die Ketogruppe des neu entstandenen acylierten Essigesters erlaubt die Kondensation mit Hydrazinhydrat zu einem 3-Alkyl-Pyrazolon.

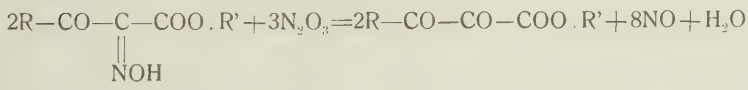
Mit Hilfe dieser acylsubstituierten Essigester versuchten Bouveault und Wahl α,β-Diketonester darzustellen. Bei der Einwirkung von Stickstoffperoxyd auf Isonitrosomalonester beobachteten sie als Endprodukt das Entstehen von Mesoxalester.[1])



Isonitrosomalonester → Mesoxalesterhydrat → Mesoxalester

Bei gleicher Behandlung der Isonitrosoacylessigester mussten demnach α,β-Diketonester entstehen, von der allgemeinen Form: $R—CO—CO—COO.C_2H_5$

Die Reaktion selbst verlief nach der Gleichung:



Ähnlich dem Mesoxalester lieferte auch der α,β-Diketobuttersäureester unter Wasseraufnahme ein Hydrat.

Bouveault und Wahl[2]) stellten den Diketonester direkt aus Acetessigester und salpetriger Säure dar, ohne erst den Isonitrosoester zu isolieren. Zur Ausführung der Synthese wurde der acylierte Ester in einem Gemisch von

[1]) Bouveault u. Wahl, Bull. Soc. Chim. Paris 29 [3]. 963 (1903) Cf. Bouveault ibid. 33 [3] X. ff. (1905).

[2]) loc. cit.

Äther und Essigsäureanhydrid gelöst, und mit einem Gasstrom von salpetriger Säure behandelt. Bei dem ohne Zweifel in Stufen geteilten Verlauf der ganzen Reaktion entsteht in erster Linie das Isonitrosoderivat, und mit diesem Körper reagiert das salpetrigsaure Gas als Verseifungsmittel.

Ich habe schon früher angedeutet, dass zu einem Beweise des Mechanismus der Dialkyldioxychinonsynthese die Darstellung eines Körpers von etwa folgender Struktur erforderlich ist:

$$CH_3—CH_2—CH_2—CO—CO—COO.C_2H_5$$

α,β-Diketocapronester.

Durch Kondensation von Isovalerylchlorid mit Natracetessigsäureaethylester erhielt ich den schon von Bouveault und Bongert[1]) beschriebenen C-Isovalerylacetylessigsäureaethylester.

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CH—CH_2—CO—\underset{\displaystyle CO.CH_3}{\underset{|}{CH}}—COO.C_2H_5$$

Durch Verseifung mit Ammoniak stellte ich daraus den noch unbekannten Isovalerylessigsäureaethylester dar:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CH—CH_2—CO—\underset{\displaystyle CO—CH_3}{\underset{|}{CH}}—COO.C_2H_5 + NH_3 =$$

C – Isovalerylacetylessigester

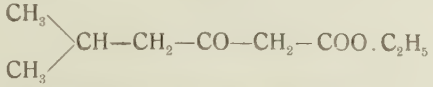
$$CH_3.CO.NH_2 + \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CH—CH_2—CO—CH_2.COO.C_2H_5$$

Isovalerylessigester

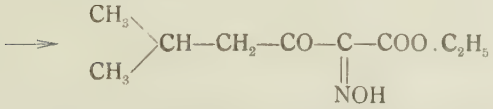
Einen n-Valerylessigsäureaethylester $Kp_{15} = 111^0$ haben E. Blaise und H. Luttringer beschrieben.[2])

[1]) Bull. Soc. Chim. Paris 27 [3] 1046—49 (1902).
[2]) Bull. Soc. Chim. Paris 33 [3] 1095—1104.

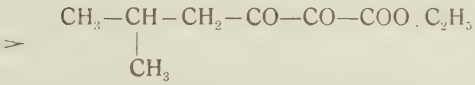
Bei der Behandlung des Isovalerylessigesters mit Stickstoffperoxyd hoffte ich einen Methyl-5-α,β-Diketohexansäureaethylester zu erhalten:



Isovalerylessigsäureaethylester



Isonitrosoisovalerylessigester



Methyl-5-$\alpha\beta$-Diketohexansäureaethylester

Da mir auf diese Weise die Darstellung des Diketonesters nicht gelingen wollte, ging ich stufenweise vor, indem ich aus dem Isonitrosoisovalerylessigester durch nachfolgende Oxydation mit salpetriger Säure besser mein Ziel zu erreichen hoffte. Zur Gewinnung des Isonitrosoesters verfuhr ich nach den Methoden von Bouveault und Wahl[1]), von Jovitschitsch[2]) und von Wolff.[3])

Der Erfolg war leider ein negativer, da sich die erhaltenen chemischen Verbindungen der Reinigung durch Destillation im Vacuum nicht unterziehen liessen, und auch niemals krystallisierte Produkte konnten erhalten werden. Einen kleinen Vorrat von Isovalerylessigester verwandte ich zu seiner besseren Charakterisierung durch Kondensation mit Phenylhydrazin und mit Resorcin.

Phenylhydrazin reagiert nach Knorr[4]) bekanntlich mit acylierten Essigestern unter Bildung von Pyrazolonringen.

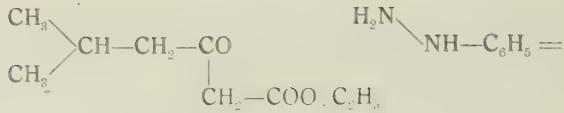
---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 38. I. 926 (1905).

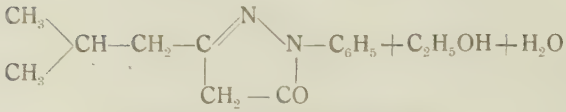
[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 28, 2683 (1895). Cf. M. Cérésole, Ber. 15, 1326, und S. Wleügel, Ber. 15, 1050 (1882).

[3]) Annalen d. Chemie 325, 124 (1902).

[4]) Ber. der deutsch. chem. Ges. 16, II. 2597 (1883); Annalen der Chemie 238. 147 (1887).

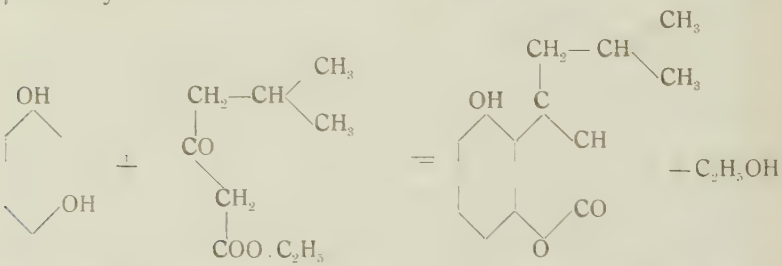


Isovolerylessigester



1-Phenyl-3-isobutylpyrazolon.

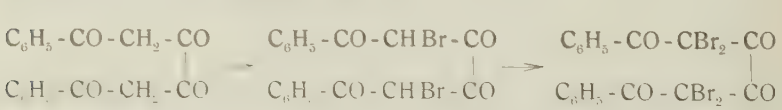
Mit Resorcin kondensiert folgt der Isovalerylessigester der Reaktion von v. P e c h m a n n [1]; es entsteht das Oxy-β-Isobutylcumarin.



Resorcin Isovalerylessigester Oxy-β-Isobutylcumarin

Auch mit Brom reagiert der Isovalerylessigester.

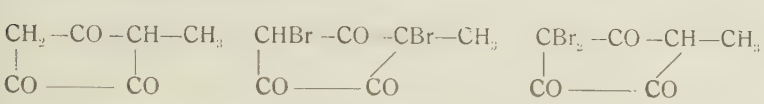
Meine Absicht war die Darstellung eines α-Dibrom-β-Ketonesters, aus dem dann eventuell ein α,β-Diketonester zu erhalten wäre. Vom Acetessigester sind mehrere Bromderivate bekannt; jedoch der Austausch von Halogen gegen Sauerstoff war nicht bewerkstelligt worden [2]). Dagegen sind von O. W i d m a n n und E. V i r g i n [3]) Versuche bekannt über die Bereitung von Di- und Tetrabromoxalyldiacetophenon aus Oxalyldiacetophenon.



[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 16, II. 2119 (1883).
[2]) D u i s b e r g, Annalen d. Chemie 213, 143 ff. (1882).
[3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 42, 2794 (1909).

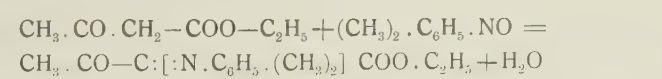
Das Brom lässt sich aus diesen Verbindungen nicht mit den gewöhnlichen Agentien entfernen, z. B. mit Silbersalz.

Ein negatives Resultat zeitigten in dieser Beziehung auch die Experimente von O. Diels und A. Böcking [1]) über die Darstellung eines Methylcyclopentantetrons aus Dibrommethylcyclopentantrion.



Die Bemühungen, mit Silberoxyd aus dem Dibromderivat das Halogen auszutauschen, blieben erfolglos. Ausserdem war sehr wahrscheinlich an Stelle des gewünschten 1-Methyl-3-Dibromcyclopentan-2-4-5-trion ein 1-Methyl-1-3-Dibromcyclopentan-2-4-5-trion entstanden; und in diesem Falle durfte man auch nicht hoffen, ein Tetron daraus zu gewinnen.

Beim direkten Bromieren des Isovalerylessigesters erhielt ich nicht ein Dibrom-, sondern sofort ein Tetrabromderivat. Der Fall mag hier also ähnlich liegen, wie beim Tetrabromoxalyldiacetophenon, das viel leichter entsteht als das Dihalogenprodukt. Ich bin gegenwärtig noch damit beschäftigt, aus diesem Tetrabromester weitere neue Verbindungen darzustellen, z. B. seine Reaktionsfähigkeit mit aromatischen Aminen zu prüfen. Noch auf einem andern Wege habe ich versucht, zu Diketonestern zu gelangen. F. Sachs [2]) erhielt durch Kondensation von p-Nitrosodimethylanilin und Acetessigester ein α-p-Dimethylamidoanil des α,β-Diketobuttersäureesters.



Diese Reaktion scheint beim Isovalerylessigester zu versagen.

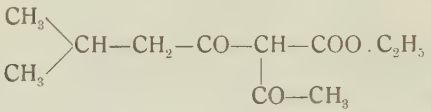
---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 42, 1576 (1909).

[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 36, III. 3233 (1903).

B. Experimenteller Teil (IV).

1. C-Isovalerylacetylessigsäureaethylester.



In einem gutgetrockneten Erlenmeyerkolben von etwa 1 Liter Inhalt werden 100 g reiner Acetessigester mit dem doppelten Volumen absoluten Äthers verdünnt. In diese Flüssigkeit wird soviel feingepresstes und geschnittenes Natrium eingetragen, als sich nur immer lösen will. Im gleichen Quantum von 100 g Acetessigester lösten sich jedesmal etwa 13 g Natriummetall. Nach und nach wird eine beträchtliche Menge Natracetessigester abgeschieden. Mittels Hahntrichter lässt man nun die auf das verbrauchte Natrium berechnete Quantität Isovalerylchlorid in absolut aetherischer Lösung tropfenweise zufliessen. Die Reaktionsmasse erwärmt sich von selbst, und trübt sich mehr und mehr wegen des abgeschiedenen Natriumchlorides. Wenn alles Fettsäurechlorid zugegeben ist, wird zur Beendigung der Reaktion der Kolben auf dem Wasserbad einige Zeit hindurch gelinde erhitzt. Nach mehrstündigem Stehen hat sich das Kochsalz gut abgesetzt. Die Lösung wird unter einer Glasglocke filtriert, und der Rückstand so lange mit absolutem Äther gewaschen, bis das Lösungsmittel farblos abläuft. Der Äther wird auf dem Wasserbade vertrieben, und es resultiert eine braune Flüssigkeit von wenig angenehmem Geruch, welche aus dem Gemenge der neu entstandenen C- und O-acylierten Acetessigester besteht. Zur Trennung der beiden Isomeren schüttelt man die Ester mit 8—10%iger Sodalösung. Der C-Isovalerylacetylessigsäureaethylester wird vom

Alkalicarbonat gelöst, beim Ansäuern mit verdünnter Salzsäure fällt er unverändert als hellbraunes Öl wieder aus. Das Ausschütteln wird solange fortgesetzt, bis sich im Rückstand nur noch O-Ester vorfindet. Zur Gewinnung des freien C-Esters wird die angesäuerte Sodalösung ausgeaethert, die aetherische Lösung mit Natriumsulfat getrocknet, und der Äther abdestilliert. Der C-Isovalerylacetylessigester bleibt als dunkelgelbes Öl zurück. Die fraktionierte Destillation im Vacuum ergibt den Ester als farblose Flüssigkeit von schwachem Geruch. Alkoholische Ferrichloridlösung erteilt ihm Rotfärbung.

$$Kp_{12,5\ mm} = 120{,}5^0,\ D^0_{15} = 1{,}031.$$

Analyse:

0,1320 g Substanz ergaben 0,1024 g H_2O und 0,2984 g CO_2

Berechnet für $C_{11}H_{18}O_4$:	Gefunden:
H = 8,47	H = 8,67
C = 61,64	C = 61,65

Die von L. Bouveault und H. Bongert[1]) bestimmten Konstanten haben folgende Zahlenwerte:

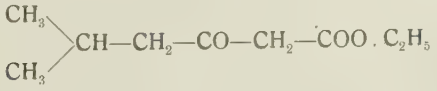
$$Kp_{12\ mm} = 118^0,\ D^0_4 = 1{,}043.$$

Berechnet für $C_{11}H_{18}O_4$:	Gefunden:
C = 61,68	C = 61,53
H = 8,41	H = 8,47

Die gute Übereinstimmung der verschiedenen Werte lässt mich also die Angaben der französischen Autoren genau bestätigen.

---

2. Isovalerylessigsäureaethylester.



[1]) Bull. Soc. Chim Paris 27, [3], 1088—95 (1902).

Der C-Isovalerylacetylessigsäureaethylester wird in einem kleinen Kölbchen mit überschüssigem 10%igem Ammoniak öfters umgeschüttelt. Die Mischung trübt sich bald sehr stark, und eine Temperaturerhöhung von $10^0 — 20^0$ deutet darauf hin, dass eine energische Reaktion vor sich gegangen ist. Zur Durchführung der Verseifung erwärmt man den Kolbeninhalt noch einige Zeit auf dem Wasserbade, und überlässt dann die Lösung, die sich inzwischen in zwei Schichten getrennt hat, nach starkem Verdünnen mit Wasser während einiger Stunden sich selbst. Nachdem sich der Ester gut abgesetzt hat, wird er von der wässrig-alkalischen Lösung im Scheidetrichter geschieden, und solange gewaschen, bis die letzten Spuren von Ammoniak entfernt sind. Aus der Waschflüssigkeit wird beim Ausäthern noch eine kleine Quantität Ester gewonnen. Von der mit entwässertem Natriumsulfat gutgetrockneten aetherischen Lösung destilliert man den Äther auf dem Wasserbade ab, und gewinnt aus dem bräunlich gefärbten öligen Rückstand mittels fraktionierter Vacuumdestillation den Isovalerylessigsäureaethylester als farblose, in Alkali lösliche Flüssigkeit von schwachem fruchtartigem Geruch. Ferrichlorid bewirkt intensive Rotfärbung.

$$Kp_{12,5\ mm} = 99,5^0,\ D^0_{15} = 0,964.$$

Analysen:

I. 0,1567 g Substanz gaben 0,1320 g H_2O und 0,3589 g CO_2
II. 0,1395 g Substanz gaben 0,1165 g H_2O und 0,3200 g CO_2

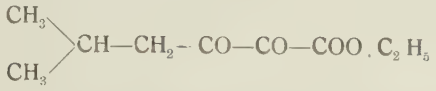
Berechnet für $C_9H_{16}O_3$:		Gefunden:	
C = 62.74	I. C = 62,47	II. C = 62,56	
H = 9,37	H = 9,42	H = 9,34	

Ausbeutenbestimmung.

500 g käufliches Isovalerylchlorid gaben 200 g C-Isovalerylacetylessigester, entsprechend 45% Ausbeute berechnet auf die Theorie.

200 g C-Ester lieferten 125 g Isovalerylessigester = 78% der Theorie.

3. Versuche zur Darstellung des α,β-Diketonesters.



In einem mit aufsteigendem Liebig'schen Kühler versehenen Kolben wurden 20 g Isovalerylessigsäureaethylester mit dem gleichen Volumen Essigsäureanhydrid vermischt, und dann mit der dreifachen Raummenge absolufen Äthers verdünnt. Um salpetrigsaure Dämpfe in diese Lösung einzuleiten, wurde folgende Vorrichtung benützt. Entwässertes, fein gepulvertes Natriumnitrit wurde in kleinen Portionen in konzentrierte Schwefelsäure eingetragen, bis sich nichts mehr lösen wollte. Von dieser Nitrosylschwefelsäure liess man zur Entwicklung der Stickoxyde in einem mit Hahntrichter und Gasableitungsrohr montierten Kolben, der etwas Wasser enthielt, langsam einfliessen. Der gut regulierbare Gasstrom passierte erst zwei leere Waschflaschen, dann ein gerades Rohr, das mit Phosphorpentoxyd haltenden Bimssteinstückchen beschickt war, und endlich, bevor er ins Reaktionsgefäss eintrat, eine trockene Röhre mit Glaswolle. Wenn die salpetrigsauren Dämpfe einige Zeit auf den Isovalerylessigester eingewirkt hatten, färbte sich die Lösung erst gelb, dann bräunlich, und zuletzt unter Sieden und Gasentwicklung undurchsichtig dunkelbraun-grün. Der Kühler verhinderte das Entweichen von Äther, und ausserdem wurde der Kolbeninhalt durch eine Schale mit Eiswasser von aussen gut gekühlt.

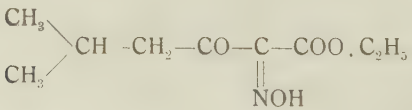
Nach etwa sechsstündigem Einleiten wurde die Gasentwicklung unterbrochen, und der Äther auf dem Wasserbade abdestilliert, nachdem die ganze Lösung mit entwässertem Natriumsulfat gut getrocknet worden war. Das restierende gelbe Öl wurde der Destillation im Vacuum unterworfen. Dabei zersetzte sich jedesmal eine höher als 100° siedende Partie der Substanz unter Abscheidung einer halbfesten Schmiere. Der nur unsicher bestimmte Siedepunkt betrug etwa Kp 13 mm = 85° - 100°.

Eine Stickstoffbestimmung mit einer niederen Fraktion ergab einen Gehalt von 3,74%. Es war also nicht der Diketonester entstanden, oder es war auf diesem Wege nicht möglich, ihn rein darzustellen. Der Isonitrosoester konnte auch nicht wohl entstanden sein, denn sein theoretischer Stickstoffgehalt berechnet sich auf N=6,98%. Die Möglichkeit lag also vor, dass nicht lange genug Stickoxyde auf den Isovalerylessigester eingewirkt hatten. Ich wiederholte den Versuch mit der Abänderung, dass ich etwa acht Stunden lang Gas in das Reaktionsgemisch einleitete.

Der Erfolg war wieder negativ. Darauf versuchte ich, das gebildete Produkt stickstoffrei zu erhalten, dadurch, dass ich eine kleine Portion davon in Essigsäure mit 5 bis 7% Chlorwasserstoffgehalt am Rückflusskühler erhitzte. Die freie Säure wurde abdestilliert, und das erhaltene gelbe Öl im Vacuum fraktioniert.

Ich erhielt wieder einen Körper vom Siedepunkt Kp_{13}=85°—100°. Bei 110° und höher ging nichts mehr über, sondern eine starke Zersetzung machte sich bemerkbar. Eine Stickstoffbestimmung ergab diesmal von einer höheren Fraktion N=4,48%.

4. Versuche zur Darstellung des Isonitrosoisovalerylessigesters.

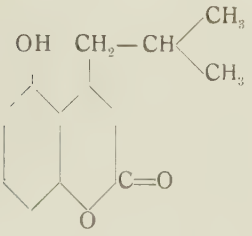


20 g Isovalerylessigester wurden in 30 g Eisessig gelöst. Unter starker Kühlung mit Eis und Kochsalz liess man eine konzentrierte Lösung von Natriumnitrit langsam zufliessen. Nach beendeter Reaktion wurde das Gemisch mit dem doppelten Volumen Wasser übergossen und nach mehrstündigem Stehen mit Äther hinterblieb ein schweres gelbes Öl, das keine Neigung zum Krystallisieren zeigte.

Beim Destillieren unter vermindertem Druck ging bei 13 mm zwischen 60° und 70° Essigsäure über; darauf folgte unter starker Zersetzung ein gelbes Öl. Als das Thermometer 155° erreicht hatte, ging die Temperatur unter fortwährend kräftiger Zersetzung zurück.

Mehrere Versuche mit kleinen Modifikationen hatten gleich schlechten Erfolg.

5. Oxy-β-Isobutylcumarin.



Äquimolekulare Gewichtsteile Resorcin und Isovalerylessigester wurden in einem Kölbchen erwärmt, bis alles Feste in Lösung gegangen war. Nach dem Erkalten wurde das Gemisch in die fünffache Menge konzentrierter Schwefelsäure eingetragen. Hiebei beobachtete ich das Erscheinen einer grün-violetten Fluorescenz. Nach vierstündigem Stehen trübte sich die Säure von selbst, und es schieden sich reichlich weisse Krystalle ab. Nun liess ich die ganze Masse auf Eis tropfen. Es erfolgte die Abscheidung einer harzigen Flüssigkeit. Diese erstarrte nach eintägigem Stehen, und konnte nun leicht abfiltriert werden. Die Krystalle wurden zur Reinigung in Alkali gelöst, und mit verdünnter Salzsäure wieder ausgefällt. Die alkalische Lösung zeigte prachtvoll blaue Fluorescenz. Durch Umkrystallisieren aus viel heissem Wasser erhielt ich das Cumarin in schön glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 117°.

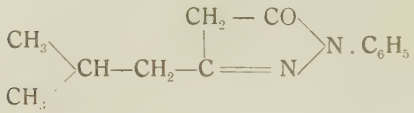
Analyse:

0,1480 g Substanz gaben 0,0880 g H_2O und 0,3872 g CO_2.

Berechnet für $C_{13}H_{14}O_3$:	Gefunden:
C = 71,52	C = 71,35
H = 6,47	H = 6,65

---

6. 1—Phenyl—3—Isobutylpyrazolon.



In einem kleinen Kölbchen wurden von Isovalerylessigester und frisch destilliertem Phenylhydrazin je $^1/_{10}$ Mol vereinigt und unter Erwärmen in Reaktion gebracht. Nach einiger Zeit trübte sich die Masse, und es schieden sich einige Wassertropfen an der Oberfläche der Lösung ab. Nun wurde das Kölbchen ein bis zwei Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, bis eine Flüssigkeitsprobe beim Herausnehmen am Glasstabe erstarrte. Der ganze Kolbeninhalt wurde noch warm in Äther gegossen. Sofort schieden sich reine Krystalle der neuen Verbindung ab. Aus viel heissem Wasser umkrystallisiert erhielt ich mikroskopisch feine Nädelchen vom Schmelzpunkt 105,5°.

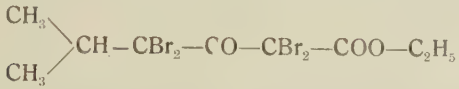
Analysen:

I. 0,1267 g Substanz gaben 14,9 cm^3 Stickstoff bei 25° und 741,5 mm,

II. 0,1467 g Substanz gaben 0,1005 g H_2O u. 0,3890 g CO_2

Berechnet für $C_{13}H_{16}ON_2$:	Gefunden:
C = 72,16	II. C = 72,32
H = 7,45	H = 7,66
N = 12,99	I. N = 13,17

7. Bromierung des Isovalerylessigesters.



Ein $^1/_{20}$ Mol des Esters wurde in 200 g reinem Chloroform unter Zugabe von 7,5 g wasserfreiem, feingepulvertem Natriumcarbonat gelöst. Dieser Zusatz von Alkalicarbonat sollte die freiwerdende Bromwasserstoffsäure binden. Unter fortwährendem Durchleiten eines trockenen Luftstromes liess ich aus einem Tropftrichter 16 g Brom zu der mit Eis gekühlten Mischung zufliessen. Nach längerem Stehen wurde die gelbgefärbte Lösung vom Natriumcarbonat abfiltriert, und in einem gutgetrockneten Luftstrom vom Chloroform befreit. Der gelbe flüssige Rückstand liess sich im Vacuum destillieren. Unter Zersetzung ging ein gelbes schweres Öl über bei Kp_{15}=146°—149°. Der im Destillationsgefäss verbleibende höher siedende Teil der Substanz verharzte sehr leicht unter explosionsartiger Zersetzung.

Das Destillat trübte sich nach einiger Zeit unter Abscheidung von feinen weissen Nädelchen, die sich teilweise schon in wenigen Stunden im gebromten Ester wieder auflösten. Eine sehr geringe Menge dieser Krystalle konnte aus leicht flüchtigem Petrolaether umkrystallisiert werden. Sie schmolzen unter Zersetzung und unter Entwicklung von Brom bei 182°.

Eine Halogenbestimmung des bromierten Isovalerylessigesters hatte folgendes Resultat:

0,1680 g Substanz gaben 0,1889 g AgBr.

Berechnet für $C_9H_{12}O_3Br_4$:	Gefunden:
Br = 65,55	Br = 64,59

C. Diskussion der Resultate (IV).

Bei der Darstellung des C-Isovalerylacetylessigesters konnte ich die Angaben von Bouveault und Bongert bestätigen. Durch Verseifung mit Ammoniak entsteht aus der eben genannten Substanz der Isovalerylessigester. Es ist mir nicht gelungen, daraus den Isonitrosoester, oder gar den α,β-Diketonester durch Behandlung mit salpetriger Säure zu gewinnen. Dazu möchte ich aber noch bemerken, dass bis jetzt diese Darstellungsmethode für α,β-Diketonester aus acylierten Essigestern von den genannten französischen Forschern nur bei einem einzigen Beispiel, beim α,β-Diketobuttersäureester, mit positivem Erfolg durchgeführt worden ist.

Ohne Zweifel bildet auch die beim Isovalerylessigester stark verlängerte Kohlenstoffkette ein wesentlich ungünstiges Moment für diese erwähnten Reaktionen. Die Eigenschaften des neuen Isovalerylessigsäureaethylesters wurden durch die Darstellung des 1-Phenyl-3-isobutylpyrazolons und des Oxy-β-Isobutylcumarins gut charakterisiert. Statt des gewünschten Dihalogenderivates erhielt ich bei der Reaktion zwischen Brom und Isovalerylessigester einen 2-4-Tetrabromisovalerylessigester. Ein Diketonester liess sich bis jetzt nicht daraus herstellen.

V. Zusammenstellung der Resultate.

1. Die Bestimmungen der Ausbeute bei den Synthesen der symmetrischen p-dialkylierten Dioxychinone lässt ersehen, dass vom Dimethyldioxychinon bis zum Dibutyldioxychinon die Reaktion mit steigendem Molekulargewicht immer besser verläuft, dass aber bei den höheren Homologen das Gegenteil der Fall ist.

2. Unter den zur Synthese verwendbaren Estern eignen sich am besten Fettsäuremethyl- oder aethylester, sowie Oxalsäurediaethylester; als Lösungsmittel speziell Benzol und Toluol.

3. Die Bildung ringförmiger Dialkyldioxychinone aus aliphatischen Komponenten lässt sich unter Beobachtung der genauen Vorschriften bequem als Vorlesungsversuch in sehr kurzer Zeit durchführen.

4. Von höheren homologen Dialkyldioxychinonen wurden neu beschrieben: Di-n-pentyldioxychinon, Di-n-hexyldioxychinon, Di-n-heptyldioxychinon, Di-n-octyldioxychinon, Di-isobutyldioxychinon. Ausserdem wurden einige Acetylderivate dargestellt.

5. Die Hydroxylgruppe befähigt die Dioxychinone zur Ätherbildung. Beispiel: Diisopropyldioxychinondimethylaether.

6. Ein Halogenderivat konnte bis jetzt rein und einheitlich nicht erhalten werden.

7. Das Di-n-butyldioxychinon erleidet mit Alkali analog den niedrigeren Homologen auch eine Bernsteinsäurespaltung; Chlorpseudocumochinon dagegen nicht.

8. Ozon spaltet Dialkyldioxychinone glatt symmetrisch in Oxalsäure und einbasische Fettsäure.

9. Die Angaben betreffend einen C-Isovalerylacetylessigsäureaethylester von Bouveault und Bongert können bestätigt werden.

10. Dieser C-Ester gibt mit Ammoniak gespalten Isovalerylessigsäureaethylester.

11. Der Isovalerylessigester zeigt die üblichen Reaktionen der acylierten Essigester mit Phenylhydrazin und Resorcin; man erhält 1-Phenyl-3-isobutylpyrazolon und ein Oxy-β-isobutylcumarin.

12. Ein Isonitrosoisovalerylessigester und daraus ein α,β-Diketonester liessen sich nicht darstellen.

13. Brom reagiert mit Isovalerylessigester unter Bildung eines Tetrabromesters.

Inhaltsübersicht.

Seite

Einleitung 3

I. Versuche zur Bestimmung und zur Verbesserung der Ausbeute bei Synthesen dialkylierter Dioxychinone.

A. Einführung in die Theorie I. 5
B. Experimenteller Teil I. 9
1. Modifikation des Verdünnungs- bew. Lösungsmittels. 9
2. Synthesen mit den Estern verschiedener Alkohole. 10
3. Versuche mit Zusatz von Oxydationsmitteln. . . 11
4. Synthese der p-Dialkyldioxychinone als Vorlesungsversuch. 12
C. Zusammenfassung der Resultate des I. Teiles. . . . 13

II. Synthesen neuer p-Dialkyldioxychinone.

A. Einführung in die Theorie II. 14
B. Experimenteller Teil II. 18
1. p-Di-n-pentyldioxychinon. 18
2. p-Di-n-pentyldioxychinondiacetat. 20
3. p-Diisobutyldioxychinon. 21
4. p-Diisobutyldioxychinondiacetat. 23
5. p-Di-n-hexyldioxychinon. 23
6. p-Di-n-hexyldioxychinondiacetat. 25
7. p-Di-n-heptyldioxychinon. 25
8. p-Di-n-heptyldioxychinondiacetat. 26
9. p-Di-n-octyldioxychinon. 27
10. Versuche zur Darstellung eines Chlorderivates. 28
11. p-Diisopropyldioxychinondimethylaether. 29
C. Zusammenfassung der Resultate des II. Teiles. . . 31

III. Die Spaltung der p-dialkylierten Dioxychinone

IIIa. Die Bernsteinsäurespaltung.

A. Zur Einführung in die Theorie III a. 32
B. Experimenteller Teil III. a. 38
1. Alkalispaltung des p-Di-n-butyldioxychinon. . . 38
2. Alkalispaltung des Chlorpseudocumochinon. . . 39
C. Diskussion der Resultate III. a. 40

IIIb. Die Ozonspaltung.

A. Zur Einführung in die Theorie III. b. 41
B. Experimenteller Teil III. b. 44
1. Ausführung der Ozonisierung. 44
2. Calciumsalz der flüchtigen Säure. 45
3. Calciumisobutyrat aus Isobuttersäure. 45
4. Silbersalz der flüchtigen Säure. 45
5. Quantitativer Verlauf der Ozonspaltung. . . . 46
C. Diskussion der Resultate III. b. 48

IV. Versuche zur Aufklärung der para-Dialkyl-dioxychinon-Bildung.

A. Zur Einführung in die Theorie IV. 49
B. Experimenteller Teil IV. 58
1. C-Isovalerylacetylessigsäureaethylester. 58
2. Isovalerylessigsäureaethylester. 59
3. Versuche zur Darstellung des α,β-Diketonesters. 61
4. Versuche zur Darstellung des Isonitrosoisovaleryl-essigesters. 62
5. Oxy-β-Isobutylcumarin. 63
6. 1-Phenyl-3-isobutylpyrazolon. 64
7. Bromierung des Isovalerylessigesters. 65
C. Diskussion der Resultate. IV. 66

V. Zusammenstellung der Resultate.

Vita.

Ich unterzeichneter Max Hermann Jetzer, von Lengnau (Aargau) und von Basel, bin geboren zu Basel am 18. Mai 1886 als Sohn des verstorbenen J. B. Jetzer, gewesener Betriebschef der Schweiz. Bundesbahnen, und dessen Ehefrau Julie geb. Zerweck. Nach Absolvierung der hiesigen Primarschule, der untern und der obern Abteilung des humanistischen Gymnasiums bestand ich im April 1905 die kantonale Maturitätsprüfung. Seit meiner zu Ostern 1905 erfolgten Immatrikulation bis April 1910 widmete ich mich dem Studium der Chemie an der Universität Basel.

Während meiner Studienzeit besuchte ich Vorlesungen und Praktika der Herren: Fr. Fichter, Aug. Hagenbach, Ed. Hagenbach-Bischoff, W. J. Müller, R. Nietzki, H. Preiswerk, H. Rupe, C. Schmidt, H. Veillon.

Allen diesen Herren sei für ihre vielen Bemühungen bestens gedankt.

Die vorliegende Dissertation wurde auf Anregung des Herrn Prof. Dr. Fr. Fichter im chemischen Laboratorium Abt. I der Universität Basel ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Fichter an dieser Stelle für die bewährten Ratschläge und für das Interesse, mit dem er meine Studien verfolgte, meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Seit Ende Juni 1907 bin ich im chemischen Laboratorium Abt. I der Universität als Unterrichtsassistent angestellt. Meinen werten Vorgesetzten, den Herren Professoren Dr. R. Nietzki und Dr. F. Fichter, sage ich für das mir bewiesene Wohlwollen meinen aufrichtigsten Dank.

Am 28. April 1910 habe ich das mündliche Doktorexamen bestanden.

Basel, im Mai 1910.

Max H. Jetzer.